Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

на правах рукопису

Бучковська Марія Дмитрівна

УДК 539.216; 546.3

МЕТАЛІЧНИЙ ХАРАКТЕР ПРОВІДНОСТІ В ПІСЛЯПЕРКОЛЯЦІЙНІЙ ДІЛЯНЦІ ТОВЩИН УЛЬТРАТОНКИХ ПЛІВОК МЕТАЛІВ З КУБІЧНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ ҐРАТКОЮ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

ДИСЕРТАЦІЯ
на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник: доктор фізико – математичних наук, професор
Стасюк Зиновій Васильович

Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:
Вчений секретар
спеціалізованої Вченої Ради Д 20.051.06

к.ф.-м.н., доцент Яблонь Л.С.

"_____" _____ 2015 р.

Львів – 2015

ЗМІСТ

ВСТУП 4

РОЗДІЛ 1

ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В ЗРАЗКАХ

ОБМЕЖЕНИХ РОЗМІРІВ (літературний огляд) ……..... 12

1.1 Механізми перенесення заряду в дисперсних плівках,

перехід від активаційної до металевої провідності ……..… 12

1.2 Перколяційні явища у тонких плівках ……...……. 15

1.3 Особливості перенесення заряду в суцільних плівках ...……...… 19

1.3.1 Класичні моделі ……..……. 19

1.3.2 Квантові моделі ……..……. 27

Висновки до розділу 1 ……..…... 34

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ……. 35

2.1 Конструкції експериментальних приладів ...…….. 35

2.1.1 "Дьюарівська" ніжка-підкладка …..……...… 37

2.1.2 Конструкції випарників досліджуваних матеріалів ……..…... 38

2.1.3 Вузол кварцового давача ……...…. 41

2.1.4 Визначення товщини плівок металів …...……. 41

2.1.5 Сорбційна титанова помпа ……. 45

2.1.6 Титаново-барієвий ґетер ...……..……. 45

2.1.7 Омегатронний мас-спектрометр ……..……... 46

2.2 Відкачування експериментальних приладів, вакуумні умови

проведення експерименту …….. 46

2.3 Приготування об’єктів дослідження …….. 51

2.4 Дослідження структури тонких плівок металів ……..… 54

2.5 AFM та СТМ дослідження ……..……. 58

2.6 Методика вимірювання електричних параметрів плівок ……..... 61

Висновки до розділу 2 ……... 62

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ ЗАРОДЖЕННЯ І РОСТУ ПЛІВОК НА МЕХАНІЗМИ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛІВКАХ МЕТАЛІВ ……. 64

3.1 Структура досліджуваних плівок ……..….. 65

3.2 Поява електропровідності металічного характеру в тонких плівках металів …….…… 86

Висновки до розділу 3 …….……... 102

РОЗДІЛ 4

ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВКАХ МАРГАНЦЮ, ПАЛАДІЮ, ЗОЛОТА ТА МІДІ …….…….. 104

4.1 Квазікласичні підходи до опису явищ перенесення заряду в нанорозмірних плівках металів ……. 106

4.1.1 Вплив класичного розмірного ефекту на явища перенесення заряду в нанорозмірній плоскопаралельній плівці металу ……. 106

4.1.2 Вплив внутрішнього розмірного ефекту на явища перенесення заряду в нанорозмірній плоскопаралельній плівці металу .. 112

4.1.3 Вплив макроскопічних поверхневих неоднорідностей на перенесення заряду в плівках. Моделі Намба та Віссмана .....…….. 116

4.2 Квантові підходи до опису явищ перенесення заряду в нанорозмірних плівках металів ….…… 120

4.3 Основні принципи створення методик приготування плівок металів із заданими особливостями структури та електричних властивостей…….. 134

Висновки до розділу 4 ……..... 137

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ…….....……..…. 138

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ …..…… 140

ВСТУП

Актуальність теми. Мініатюризація пристроїв сучасної мікро- та наноелектроніки є одним з основних завдань розвитку нанотехнологій, оскільки зменшення лінійних розмірів елементів на робочій поверхні інтегральної схеми дозволить збільшити ступінь інтеграції елементів і, таким чином, зменшити лінійні розміри систем. Саме тому створення тонкоплівкових зразків нанометрових розмірів з наперед заданою структурою та електричними властивостями є одним із пріоритетних напрямків розвитку фізики тонких плівок. У зразках обмежених розмірів виникають принципово нові ефекти, тому дослідження розмірних явищ таких систем дає змогу отримати інформацію про їхні фундаментальні властивості. Однією з ключових проблем розвитку тонкоплівкових технологій є створення надійних електропровідних елементів мікросхем на основі плівок металів.

При формуванні електричносуцільної металевої плівки нанометрової товщини виникає низка суто технологічних труднощів, пов’язаних з тим, що її ріст на діелектричній підкладці розпочинається з виникнення ізольованих між собою зародків кристалізації, у яких внаслідок взаємодії між атомами металу зберігається тенденція до коалесценції, що в свою чергу утруднює отримання плівки у вигляді суцільного провідного шару. Перспективним шляхом вирішення цих проблем є застосування методики «замороженої конденсації» та використання ультратонких підшарів поверхневоактивних речовин.

Електричні властивості металевих шарів визначаються суттєвим впливом поверхні на релаксацію носіїв струму, а також можливими проявами квантових явищ, зумовлених появою дискретних станів електронів провідності. Тому актуальним є кількісний опис цих процесів, який може бути здійснений на основі сучасних квазікласичних та квантових моделей явищ перенесення заряду в металевих зразках обмежених розмірів. У рамках даних підходів стає можливим прогнозування електричних властивостей плівок металів різної товщини.

Отримана внаслідок подібних досліджень інформація є необхідною для розуміння впливу розмірного ефекту на перебіг фізичних процесів у плівках металів і може бути використана для розробки методів формування тонкоплівкових електричносуцільних металевих зразків із наперед заданою структурою та кінетичними коефіцієнтами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної та біомедичної електроніки в лабораторії фізичної електроніки НДЛ-12 Львівського національного університету імені Івана Франка за планом наукових держбюджетних тем: СБ-27Ф “Квантові розмірні ефекти в електронних властивостях тонких металевих плівок та адсорбційні явища на поверхні оксидних напівпровідників” (держреєстрація №0109U002080), СБ-125Ф “Квантові і класичні розмірні ефекти в явищах перенесення заряду в нанорозмірних одно- та двошарових системах” (держреєстрація №0112U001290), СБ-18ФК “Структура та електронні явища перенесення заряду у двокомпонентних плівкових системах в режимі квантового та квазікласичного розмірного ефекту” (держреєстрація №0112U001290).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей впливу структури та морфології поверхні ультратонких плівок марганцю, паладію, золота та міді, нанесених на аморфні підкладки в умовах надвисокого вакууму, на розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок у близькій приперколяційній області в умовах прояву класичного та квантового розмірних ефектів для вироблення рекомендацій щодо приготування електропровідних шарів із наперед заданими будовою та електричними властивостями.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі **завдання**:

1. Розробити нові та удосконалити існуючі методики препарування в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових газів у системі $P \le 10^{-7}$ Па) дрібнокристалічних плівок марганцю, паладію, міді та золота з наперед заданими відтворюваними структурою та електрофізичними властивостями з

використанням поверхневоактивних ультратонких підшарів германію, кремнію або сурми та методу «замороженої конденсації».

2. Провести комплексні експериментальні дослідження структури та морфології поверхні плівок металів, нанесених на поверхневоактивні підшари, з метою контролю процесу формування плівок із заданими лінійними розмірами кристалітів і оцінки мінімальних товщин плівок, при яких формується електричносуцільна плівка металу.

3. Експериментально дослідити розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок та розрахувати параметри перенесення заряду в плівках з використанням виразів квазікласичних теоретичних моделей з метою використання цих результатів для кількісного опису поведінки електропровідності плівок металів в умовах квантового перенесення заряду.

4. Здійснити кількісний опис, отриманих на експерименті розмірних залежностей електропровідності ультратонких плівок металів на основі сучасних теоретичних моделей квантового розмірного ефекту в плівках металів. Обчислити величини параметрів, що характеризують поверхневі неоднорідності плівок і провести порівняння з результатами відповідних структурних досліджень.

5. Підтвердити придатність окремих теоретичних моделей квазікласичного та квантового розмірних ефектів у плівках металів для прогнозування електричних параметрів плівок заданої структури.

Об’єкти дослідження: розмірні ефекти в явищах перенесення заряду в дрібнокристалічних плівках золота, міді, марганцю та паладію нанометрової товщини, сформованих на поверхні полірованого скла, попередньо покритого аморфними ультратонкими підшарами германію, кремнію або сурми (масова товщина до 6 нм), в умовах надвисокого вакууму при тисках залишкових газів менших за 10^{-7} Па.

Предмет дослідження: розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок міді, золота, марганцю та паладію поблизу порогу протікання струму в умовах прояву класичного, внутрішнього і квантового розмірних ефектів при

керованих лінійних розмірах кристалітів, змінах морфології поверхні та товщини плівок.

Методи дослідження. Для приготування металевих зразків використано методику “замороженої конденсації” пари термічно випаровуваного в умовах надвисокого вакууму металу на охолоджену до 78 К підкладку. Оцінку товщини плівок здійснювали за зсувом резонансної частоти п’єзокварцового вібратора, розміщеного у потоці пари металу. Електричні дослідження зразків полягали у вивченні розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок. Опір плівок вимірювали двозондовим методом. Структуру плівок досліджували з використанням трансмісійних електронографії та електронної мікроскопії. Морфологію поверхні плівок вивчали за допомогою сканувальних тунельної та атомно-силової мікроскопії.

Наукова новизна одержаних в дисертаційній роботі результатів полягає в наступному:

1. Вперше розроблено технологію формування електричносуцільних дрібнокристалічних плівок міді, золота марганцю та паладію, товщиною в декілька нанометрів з наперед заданою структурою і морфологією поверхні на основі сумісного використання методики “замороженої конденсації” та попереднього нанесення на поверхню аморфної діелектричної підкладки ультратонких підшарів поверхневоактивних речовин, що запобігають коалесценції металевих конденсатів.
2. Вперше розроблено методики приготування плівок металів із заданими середніми лінійними розмірами кристалітів, величина яких не залежить від товщини плівки металу.
3. Здійснено надійний кількісний опис розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок з використанням сучасних квазікласичних та квантових теоретичних моделей кінетичних явищ у металевих зразках обмежених розмірів та визначено параметри перенесення заряду в плівках міді, золота, паладію та марганцю.

4. У результаті аналізу меж придатності сучасних теоретичних моделей розмірних явищ для кількісного опису залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок металів вперше розроблено рекомендації по використанню створених методик формування плівок золота, міді, паладію та марганцю для виготовлення провідних покрить із заданою структурою та відповідними величинами кінетичних коефіцієнтів.

Практичне значення отриманих результатів. Наукові результати, отримані в процесі виконання дисертаційної роботи, містять інформацію про структуру, морфологію поверхні, розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів тонких плівок металів і можуть бути використані в сучасному матеріалознавстві, мікро-, наноелектроніці та інших галузях науки і техніки для виготовлення тонкоплівкових зразків з наперед заданими структурою та електричними властивостями.

Під час виконання експериментальної частини роботи розроблено методики приготування в умовах надвисокого вакууму полікристалічних плівок металів із керованою структурою (лінійні розміри кристалітів) та відтворюваними фізичними властивостями (кінетичні коефіцієнти). У результаті дослідження розмірних залежностей питомої провідності плівок металів та її температурної залежності отримано комплекс експериментальних даних, що дають змогу встановити особливості впливу поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму на кінетичні коефіцієнти плівок при товщинах плівок, близьких до порогу протікання струму.

На основі аналізу можливостей використання сучасних теорій квазікласичного та квантового розмірних ефектів для кількісного опису отриманих експериментальних даних вироблено критерії для створення методик приготування плівкових об’єктів придатних для використання в якості провідних елементів.

Основні результати дисертаційної роботи використано при постановці лабораторних практикумів до курсів «Технологія тонких плівок», «Фізика

тонких плівок» та «Фізика розмірних явищ», які читаються студентам факультету електроніки ЛНУ ім. І. Франка.

Особистий внесок здобувача полягає в самостійному пошуку, систематизації та аналізі літературних джерел за темою дисертації, розробці експериментальних методик, виборі технологічного обладнання для дослідження електропровідності тонких плівок золота, міді, паладію та марганцю, безпосередній участі у виконанні експериментальних досліджень структури та електричних властивостей тонких металевих плівок, обробці експериментальних даних та їхній теоретичній інтерпретації, підготовці матеріалів до друку і формуванні висновків, поданих в дисертації та авторефераті.

Постановка мети і завдань дослідження, вибір експериментальних методик, обговорення та кінцевий аналіз одержаних результатів здійснено разом з науковим керівником проф. Стасюком З. В. Частину експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків проведено разом із доц. Бігуном Р. І. Основна частина результатів представлялась автором на семінарах та наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи висвітлено та обговорено на наукових конференціях та семінарах: Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика” (Львів, Україна, 2010р., 2011р., 2012р., 2013р., 2014р., 2015р.); III Науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології (Еліт-2011) (Львів-Чинадієво, Україна, 1-4 вересня 2011 р.); VIII Междунар.науч.-техн. конф. “Фундаментальные и прикладные проблемы физики” (Саранск, Мордовия, 21-23 октября 2013р.); ICPTTFN-XIII, ICPTTFN-XIV, ICPTTFN-XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 16-21 May, 2011; 20-25 May, 2013; 11-16 May, 2015); а також на щорічних звітних наукових конференціях факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладено в 20 наукових публікаціях, у тому числі в 9 статтях, опублікованих у фахових наукових журналах (3 з них опубліковано у журналах, які внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз) та матеріалах 11 міжнародних конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 182 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 158 сторінок, 71 рисунок та 9 таблиць.

У **вступі** до дисертації обґрунтовано актуальність і доцільність проведеного дослідження, вказано на зв'язок виконаних досліджень з держбюджетними науковими програмами, що виконуються на кафедрі. Сформульовано мету та основні завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність отриманих експериментальних результатів. Подано інформацію про публікації за матеріалами дисертації та апробацію результатів і висновків роботи. Обговорено структуру і обсяг дисертації.

У **розділі 1** здійснено короткий огляд наукових робіт, пов’язаних з тематикою виконаного дослідження. Розглянуто особливості перенесення електричного заряду в гранульованих та електричносуцільних плівках металів. Проаналізовано активаційні механізми електропровідності металевих шарів у початковій стадії формування та росту плівки. Здійснено порівняльний аналіз сучасних моделей опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів у рамках квазікласичного та квантового підходів. У **розділі 2** дисертаційної роботи наведена інформація про об’єкти дослідження, методики препарування зразків, методи дослідження їхньої структури та електричних властивостей. Вказано, що сукупність цих методик дає вичерпну інформацію, необхідну для розуміння (і опису) процесів перенесення заряду, що відбуваються в тонких металевих плівках. У **розділі 3** наведено результати дослідження структури та морфології поверхні плівок металів. Також представлені відповідні дослідження електропровідності плівок, а саме дослідження закономірностей зміни порогу протікання, які

також дають інформацію про особливості формування структури плівок. У **розділі 4** наведено аналіз отриманих експериментальних даних розмірних залежностей питомого опору (питомої провідності) в рамках класичних та квантових теорій. Проведено обчислення параметрів перенесення носіїв заряду в плівках металів за допомогою класичних теоретичних моделей та параметрів поверхневих неоднорідностей металевих зразків за допомогою теорій Віссмана, Намби та квантових теорій. Обговорено можливість використання моделей квантового розмірного ефекту для кількісного опису явищ перенесення заряду в ультратонких металевих плівках.

У **висновках** наведено основні результати дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 1
ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В ЗРАЗКАХ ОБМЕЖЕНИХ РОЗМІРІВ
(Огляд літератури)

1.1 Механізми перенесення заряду в дисперсних плівках, перехід від активаційної до металевої провідності.

На початковій стадії росту плівки на поверхні підкладки утворюються окремі острівці, розділені один від одного проміжками, при цьому формується дисперсна (гранульована) плівка. Електричні властивості такої плівки мають особливий характер. Величина електропровідності гранульованих плівок на багато порядків менша за електропровідність масивних зразків і зазвичай характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом опору.

Електропровідність гранульованих плівок задається залежністю Арреніуса, в якій вона експоненційно залежить від величини оберненої температури, що свідчить про те, що механізм провідності можна термічно активувати. Енергія активації електропровідності пов'язана з роботою, необхідною для перенесення заряду між острівцями, і має електростатичну природу. Як зазначено в [1], енергія активації електропровідності несуцільних плівок залежить від середнього радіуса острівців r та від середньої відстані між ними s, а також від відносної діелектричної проникності середовища, що оточує острівці ε_r:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon}\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{2r+s}\right). \qquad (1.1)$$

Отримані експериментальні дані для гранульованих плівок трактуються на основі різних механізмів провідності: термоелектронна і шотківська емісія, тунелювання через вакуумний проміжок і пастки на діелектричній підкладці [2]. Зокрема було показано, що термоелектронна

емісія переважає лише в тому випадку, коли проміжок між частинками великий ($d > 10$ нм), якщо величина проміжку мала (2-5 нм), домінуючим механізмом провідності між острівцями є квантово-механічне тунелювання.

Термоелектронна емісія експоненційно залежить від висоти потенціального бар'єру між частинками. Коли дві частинки розташовані дуже близько одна від одної, висоту бар'єру можна значно знизити перекриванням потенціалів сил відображення, завдяки чому провідність підвищується. При прикладанні зовнішнього поля Е між частинками (емісія Шоткі) ефективна робота виходу стає ще меншою. Емісія Шоткі призводить до експоненційної залежності електропровідності від величини оберненої температури, взятої зі знаком мінус. Це означає омічну поведінку в області слабких полів і залежність вигляду $\exp\sqrt{E}$ при великих напруженостях поля.

Квантовомеханічне тунелювання передбачає дуже слабку залежність наскрізного струму від температури і експоненційну його залежність від величини оберненої напруги електричного поля. Тунелювання, як механізм провідності в гранульованих плівках, розглядалося багатьма авторами [2]. Тунелювання носіїв заряду можливе як крізь вільний простір між частинками, так і через підкладку. Робота виходу при тунелюванні через діелектрик набагато менша і дорівнює різниці роботи виходу металу і електронної спорідненості діелектрика. Більш того, через велику величину діелектричної проникності підкладки енергія активації Е менша, ніж у вакуумі. Таким чином тунельна провідність через підкладку повинна бути суттєвою.

Тунелювання електронів після їхнього термічного збудження над електричним бар'єром розглядається в моделі Нейгебаура і Вебба [3]. Нейгебауер і Вебб при досліджені плівок платини, золота і нікелю, підтвердили експоненційну залежність провідності від величини оберненої температури, а також залежність від розмірів острівців та відстані між ними і показали, що зі зменшенням товщини плівки енергія активації зростає.

При збільшенні масової товщини дисперсної плівки спочатку збільшується густина острівців, про що свідчить зменшення величини енергії

активації, після чого окремі острівці збільшуються в розмірах, проміжки між ними зменшуються і, внаслідок цього, острівці коалесціюють, утворюючи при цьому великі агрегати (кластери). При певній критичній товщині d_c з'являється перший канал металевої провідності. Область переходу структури плівки від острівцевої до електричносуцільної вважається переходом діелектрик – метал та супроводжується різкою зміною властивостей плівки, зокрема електричних та оптичних [4-6]. Це явище знаходить своє пояснення в рамках перколяційної теорії.

Перколяційна теорія [7] передбачає, що для двовимірної системи провідність у перехідній ділянці пропорційна до $(p - p_c)^{-\gamma}$, де p – ймовірність того, що провідний вузол на діелектричній підкладці зайнятий, і p_c – середнє значення p, при якому виникає нескінченно довге провідне волокно. Палеський та ін. [8] показали, що товщина плівки d, виміряна з використанням технології кварцового мікрозважування, пропорційна до p у широкому діапазоні товщин, звідси:

$$(p - p_c) \sim (d - d_c), \tag{1.2}$$

тут d_c – критична товщина, що відповідає критичному значенню p_c. Таким чином поблизу переходу метал - діелектрик, згідно з теорією перколяції, провідність σ металевої плівки виражається як:

$$\sigma \sim (d - d_c)^{-\gamma}, \tag{1.3}$$

де γ – критичний показник провідності (питомого опору), величина якого вказує на режим росту плівки 2D або 3D: відповідно пошаровий чи тривимірний.

Виникнення провідності з точки зору перколяційної теорії широко представлено в роботах Лобба і Франка [9] у двовимірних системах та Кіркпатріком [10] у тривимірних системах. Травенес і Марков теоретично обчислили розподіл критичної провідності у різних вимірах [11]. Дубсон і Гарланд [12] при вивченні переходу до металевої провідності у 2D перколяційних системах отримали величину $\gamma = 1{,}29 \pm 0{,}03$ для моделі перколяції на вузлах та $\gamma = 1{,}34 \pm 0{,}07$ для моделі континіумної перколяції.

Для тривимірної перколяційної системи $\gamma = 1{,}6 \pm 0{,}1$ у випадку моделі перколяції на зв'язках та $\gamma = 1{,}5 \pm 0{,}2$ у випадку моделі на вузлах [10]. Раннє моделювання методом Монте – Карло [13] дало значення $\gamma = 1{,}1 \pm 0{,}05$, однак у пізніших дослідженнях цим методом отримано величину $\gamma = 1{,}297 \pm 0{,}005$ [14]. Для підтвердження теоретичних передбачень було проведено експериментальне дослідження деяких моделей. Зокрема вимірювання [15] на фотолітографічному генеруванні анізотропних мереж дали величину 1,3. В експерименті [16], в якому дірки були зроблені випадково, в двовимірному середовищі знайдено, що величина γ перебуває в діапазоні 1,1 - 1,5.

У [17,18] теоретично передбачено, що критична експонента провідності γ для випадку 2D росту є універсальною. Хан та ін. виготовили чітку 2D анізотропну перколяційну систему, що складається з діелектричних випадково розподілених еліпсоїдів на тонкій алюмінієвій плівці. Вони довели, що критична експонента буде незалежною від детальної мікроструктури, як це передбачалося Лоббом [19]. Така універсальність критичної експоненти експериментально спостерігалась Окавіо та іншими [20,21].

1.2 Перколяційні явища у тонких плівках.

Перколяція є зручною моделлю для опису широкого класу явищ, які прийнято називати критичними. Початок теорії перколяції пов'язують з публікацією в 1957 році роботи Броадбента та Хаммерслі [22]. Автори ввели назву «теорія перколяції» та математичне формулювання класичного перколяційного порогу (percolation threshold). Вони запропонували ґраткову модель для потоку рідини через стаціонарне випадково розподілене середовище і точно показали, що рідина не буде протікати, якщо концентрація активного середовища буде меншою за деяке ненульове порогове значення.

Теорія перколяції має справу з дуже простими моделями невпорядкованих систем. Досить простою проблемою перколяції є так звана перколяція випадково розподілених вузлів на періодичній двомірній ґратці [7]. На рис.1.1 [7] показано серію скінченних (50 × 50) квадратних ґраток, вузли яких (представлені квадратами на рис.1.1) можуть знаходитися в одному з двох станів і називатися «зайнятими» (чорні квадрати) або "порожніми" (білі квадрати). Кожен вузол зайнятий абсолютно випадково (незалежно від зайнятості інших місць) з імовірністю p або порожній з імовірністю $1 - p$. Група s зайнятих вузлів, пов'язаних відстанню між найближчими сусідами, називається перколяційним s – кластером, а кількість порожніх вузлів, які є найближчими сусідами вузлів, що утворюють s – кластер, називається периметром t. Якщо p є малим (скажімо, $p = 0{,}1$), більшість зайнятих вузлів ізольовані або утворюють дуже малі кластери (рис.1.1 *а*). Із збільшенням p починають з’являтися все більші і більші комплекси кластерів неправильної форми (рис1.1 *б* - *д*) і для деякого значення p формується кластер, який поширюється по всій ґратці (рис.1.1 *д*). У наближенні нескінченної ґратки таке значення p визначається певним числом і називається порогом перколяції p_c, при якому з’являється кластер, що проходить через ґратку зі скінченною імовірністю. За результатами чисельного моделювання Зіффа і Саповала [23] p_c на квадратній ґратці дорівнює 0.592745 ± 0.000002.

Поріг протікання p_c – це значення, що перебуває між станом з короткодіючим зв’язком (нескінченного кластера не існує) і зв’язком далекої дії (нескінченний кластер існує), в якій властивості перколяційної системи несподівано змінюються, коли p безперервно збільшується (перколяційний фазовий перехід, який є видом фазового переходу другого роду). При $p > p_c$ нескінченний кластер співіснує з меншими скінченними кластерами, які приєднуються до нього при подальшому збільшенні p. Вище порогу перколяції p_c нескінченний кластер є однорідним з густиною [24]:

$$p_\infty \sim (p - p_c)^\beta, \qquad (1.4)$$

де β – критичний показник. Важливі характеристики кластера поблизу переходу описуються степеневими функціями з різними критичними показниками ($\alpha,\beta,\chi,\delta,\nu,\eta$), які є універсальним та не залежать ні від типу ґратки, ні від типу моделі, а лише від просторової розмірності вибраної системи.

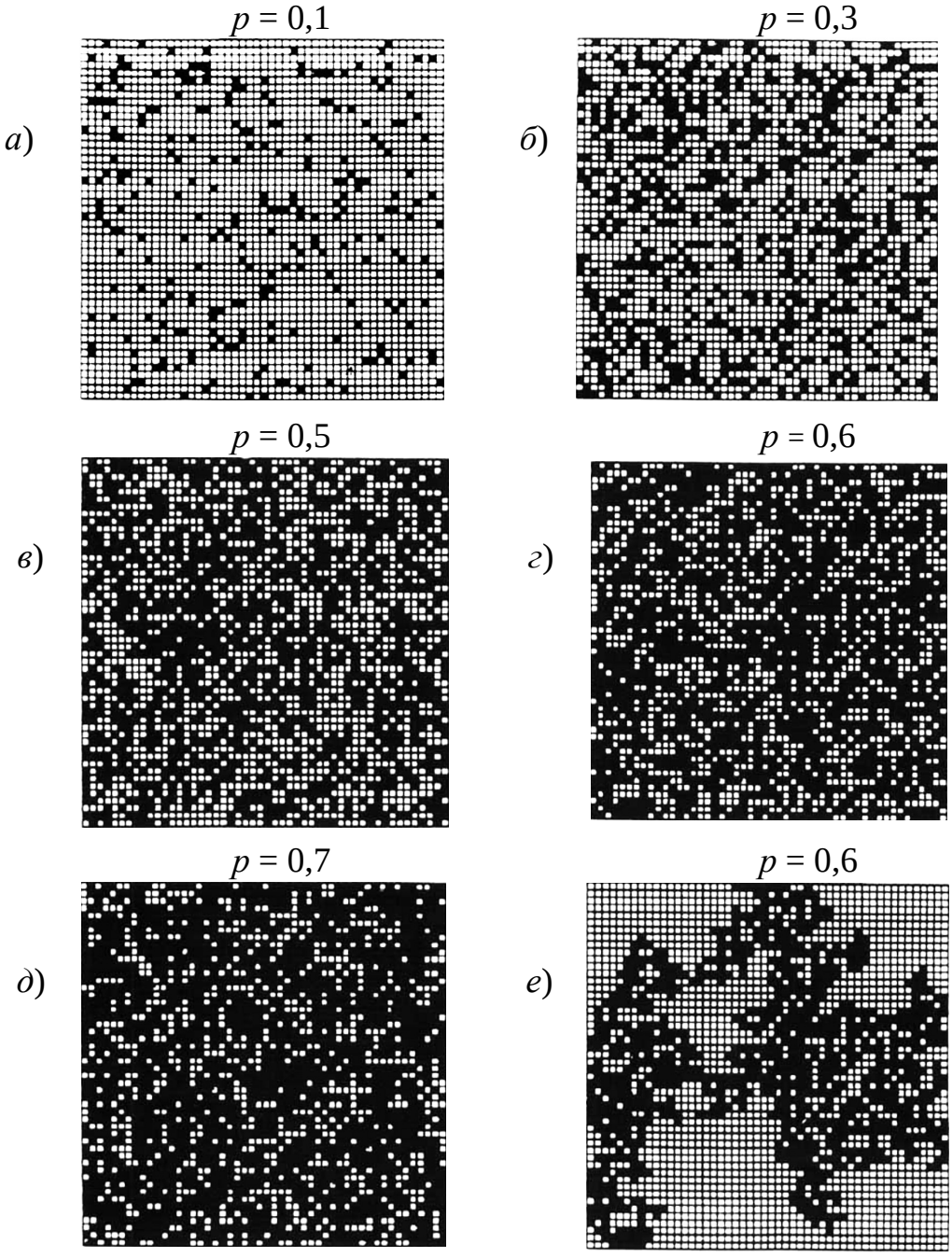


Рис.1.1 Перколяційні мережі на квадратних ґратках (50 × 50) для різних p. Зайняті та порожні вузли позначені чорним і білим кольором відповідно. Неперервний перколяційний кластер при p = 0,6 окремо показано на рис.1.1 *е*.

Вивчення властивостей перколяційних кластерів формує основну частину перколяційних досліджень [25]. Зокрема інтенсивно досліджуються властивості розподілу кластерів за розмірами і структура дуже великих кластерів поблизу перколяційного порогу. У розмірній перколяційній теорії [13] дуже великий кластер біля перколяційного порогу розглядається як так званий швейцарський сир: незважаючи на багато внутрішніх дірок загальна форма кластера є приблизно сферичною, схожою на краплю дощу.

Згідно з розмірною теорією [13] поблизу перколяційного порогу p_c середнє число кластерів n_s, що містять s вузлів змінюється за законом:

$$n_s = s^{-\tau} f\left(\frac{s^{\sigma}}{|p - p_c|}\right). \qquad (1.5)$$

Функція f є апроксимацією степеневої залежності $s^{-\tau}$ для кластерів розміром $s_\zeta = |p - p_c|^{-1/\sigma}$. При $p = p_c$ $f = 1$. У режимі 2D росту кластера теоретичні розрахунки [26] дають граничне значення перколяційних параметрів $\tau = 2{,}05$ і $\sigma = 0{,}4$. Рівняння (1.5) справедливе лише при виконанні умови $(p - p_c)/p_c << 1$, у наближенні $s \to \infty$.

З точки зору густини кластерів та розподілу кластерів за розмірами теоретично вивчалася мікроструктура тонких плівок [27]. Підтвердження теоретичних результатів здійснено в роботі [26], де автори, використовуючи методику трансмісійної електронної мікроскопії, експериментально досліджували структуру тонких плівок $Al - Al_2O_3$ в околі переходу метал-діелектрик з часткою металевого покриття порядку $p = 0{,}47$. Показано, що отриманий експериментально розподіл кластерів за розмірами добре описується рівнянням (1.5) з $\tau_s = 1{,}8 \pm 0{,}1$. Подібний результат отримано в роботі [24] для плівок Pb на аморфних підкладках Ge, для яких $\tau_s = 2{,}1 \pm 0{,}2$. В [26] зазначено, що за формою кластери значних розмірів зовсім не є круглими, а співвідношення периметра до площі кластера для діапазону розмірів кластерів, що охоплюють більше одного порядку величини, є постійним у межах 20% і добре узгоджується з теорією [13].

1.3 Особливості перенесення заряду в суцільних плівках.

Розмірні ефекти в явищах перенесення заряду в електричносуцільних ультратонких плівках якісно успішно пояснюються в рамках класичних та квантових теорій. Усі ці теорії базуються на припущенні, що плівка у площині, паралельній підкладці, є суцільним однорідним ізотропним шаром Зоммерфельдівського вільноелектронного металу товщиною d. Поверхня плівки може бути або атомногладкою, або на ній можуть бути наявні неоднорідності з лінійними параметрами (середня амплітуда нерівностей, середньоквадратична неоднорідність товщини і т.ін.) малими у порівнянні з товщиною d плоскопаралельної частини шару.

У даному розділі зупинимось на моделях, у яких вважається, що із зміною товщини плівки її структура не змінюється Зауважимо, що всі квантові моделі побудовані саме на такому підході і не враховують існування зерен різних розмірів, розривів, тріщин, лабіринтних структур і інших дефектів, які звичайно наявні у реальних плівках.

1.3.1 Класичні моделі

Кінетичні коефіцієнти ультратонких плівок відрізняються від аналогічних коефіцієнтів масивних зразків внаслідок того, що розсіювання носіїв заряду поверхнею стає співмірним об’ємному розсіюванню. Вперше питання про відмінність електричної провідності металевої плівки від провідності масивного металу розглядалось Томсоном [28] в 1901 році, однак перша послідовна теорія, яка враховувала вплив поверхневого розсіювання носіїв струму на перенесення заряду в плівці, була створена Фуксом [29]. Його теорія базується на розв'язку кінетичного рівняння Больцмана для плоскопаралельного шару вільноелектронного газу Друде - Зоммерфельда. Вплив поверхневого розсіювання носіїв струму на нерівноважну складову функції розподілу електронного газу, що виникає при накладаннні зовнішнього силового поля, враховується накладанням відповідних

граничних умов. Фукс вважав, що розсіювання електронів провідності поверхнями плівки дифузне, тобто при зіткненні з поверхнями плівки електрон повністю втрачає свій імпульс у напрямку дії прикладеного зовнішнього електричного поля. Випадок, коли частина p ($0 \le p \le 1$) електронів відбивається поверхнями плівки дзеркально, розглянув Зондгеймер [30]

Модель Фукса була використана Зондгеймером [30,31] для створення теорії розмірних гальваномагнітних явищ і Юсті, Колером, Лаутцем [32] для розрахунку термоелектрорушійної сили плівок. Детальний аналіз згаданих вище модельних розрахунків проведено в [2,33,34].

Для залежностей питомого опору та температурного коефіцієнту опору від товщини плівки модель Фукса – Зондгеймера дає два наближені вирази, придатні для порівняння з експериментом ($d > \lambda$):

$$\rho(d) = \rho_\infty \left(1 + \frac{3}{8}\frac{\lambda(1-p)}{d}\right) \tag{1.6}$$

та

$$\beta(d) = \beta_\infty \left(1 - \frac{3}{8}\frac{\lambda(1-p)}{d}\right), \tag{1.7}$$

де ρ_∞ та β_∞ – питомий опір та температурний коефіцієнт опору плівки безмежної товщини ($d \to \infty$), структура якої ідентична структурі плівки довільної товщини d. Інші дві величини: λ – середня довжина вільного пробігу носіїв струму в плівці даної структури та p – коефіцієнт дзеркальності відбивання носіїв струму зовнішніми поверхнями плівки.

Зауважимо, що вирази (1.6) та (1.7) можуть з точністю, не гіршою за 5%, використовуватись для опису експериментальних залежностей $\rho(d)$ до товщин $d \ge 0{,}1 - 0{,}2\,\lambda$ при умові, що плівка при зменшенні d залишається суцільною та однорідною [35]. Незважаючи на те, що дана модель протягом десятків років використовувалась для пояснення розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок, вона є дуже спрощеною і має ряд недоліків, які більш детально проаналізовані в [33].

Подальший розвиток модельних уявлень полягав у спробі подолати ці недоліки. Оскільки умови розсіювання поверхнею плівки, що прилягає до підкладки, повинні відрізнятися від умов розсіювання поверхнею, яка перебуває у контакті з вакуумом, Лукас [36,37] запропонував два незалежні коефіцієнти поверхневого розсіювання p та q. У роботах Гріна і о'Доннела [38,39] розглянуто випадок розсіювання носіїв струму в плівці локалізованими поверхневими зарядами і зроблено висновок, що розсіювання є анізотропне та залежить від кута падіння. Існування залежності коефіцієнта дзеркальності поверхневого відбивання від співвідношення між довжиною хвилі де-Бройля електрона і параметрами неоднорідностей поверхні підтверджено в [40]. У роботах Котті [41] і Соффера [42,43] було пояснено існування кутової залежності p. Зокрема в роботі [42] Соффер отримав вираз, що відображає зв'язок між p і кутом падіння електрона на поверхню плівки. Він показав [43], що параметр дзеркальності p різко зменшується, коли величина поверхневих неоднорідностей стає сумірною довжині хвилі де-Бройля носіїв струму. У роботах [44-48] отримано подібні вирази.

У реальній плівці найчастіше лінійні розміри кристалітів, з яких вона складається, є сумірними з середнім вільним пробігом електронів λ, тому зерномежове розсіювання може впливати на питомий опір плівки. Одна з перших моделей, яка враховувала як внесок поверхні, так і внесок меж кристалітів у сумарне розсіювання електронів була модель, створена Майадасом і Щацкесом [49,50]. Вважається, що плівка складається з одного шару гранул рівних розмірів з межами між ними, перпендикулярними до зовнішніх паралельних площин, які обмежують плівку (рис.1.2 *а*). Для характеристики меж зерен вводиться потенціал δ-функції, причому вважається, що розсіювання електронів відбувається лише на межах, перпендикулярних до вектора електричного поля $\overline{E}$. Приймається, що зернограничне розсіювання відбувається одночасно з об'ємним та незалежно

від нього. У результаті Маядас і Шацкес отримали найбільш загальне співвідношення для питомого опору плівки:

$$\frac{1}{\rho(d)} = \frac{1}{\rho_g} - \frac{6(1-p)}{\pi k \rho_0} \int_0^{\pi/2} d\Phi \int_0^{\infty} dt \frac{\cos^2 \Phi}{H^2(t,\Phi)} \left(t^3 - t^2\right) \frac{1 - \exp\left(-\left[ktH(t,\Phi)\right]^{-1}\right)}{1 - p\exp\left(-\left[ktH(t,\Phi)\right]^{-1}\right)},$$

(1.8)

тут $H(t,\Phi) = 1 + \alpha \Big/ \left(\cos\Phi\sqrt{1-t^2}\right)$, $a = \lambda_0 r / D(1-r)$ – структурний параметр, де D – середній діаметр зерна; r – коефіцієнт зернограничного розсіювання на границях зерен, що залежить від типу границь та наявності домішок на них ($0 \le r \le 1$); λ_0 – довжина вільного пробігу носіїв струму в монокристалі; ρ_0 та ρ_g – питомі опори монокристалічного та полікристалічного (фонони, точкові дефекти і межі зерен) масивних зразків відповідно; Φ – параметр, що характеризує кут падіння електрона на межу зерна. Для безмежно товстої плівки було отримано співвідношення:

$$\frac{\rho_0}{\rho_\infty} \cong \frac{\rho_0}{\rho_g} = f(\alpha), \tag{1.9}$$

$f(\alpha)$ – зернограничная функція:

$$f(\alpha) = 1 - \frac{3\alpha}{2} + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right), \tag{1.10}$$

графік якої подано на рис.1.2 *в*.

Оскільки порівняння виразу (1.8) з експериментальними результатами досить складне, багато авторів намагалися отримати наближені вирази, зручні для даної процедури. Розвиток модельних уявлень про внутрішній розмірний ефект проводився в роботах Варкуша [51-54] та Тельє-Тосе-Пішара (Т-Т-П) [55-64 та ін.]. Зокрема ними було використане припущення про можливість опису зерномежового розсіювання за допомогою методу, запропонованого Котті для розсіювання носіїв зовнішньою поверхнею [41]. Котті здійснив уточнення моделі поверхневого розсіювання Фукса-Зондгеймера з допомогою імовірнісного опису послаблення інтенсивності

електронної хвилі при багатократному відбиванні від зовнішніх поверхонь плівки.

Тельє, Тосе і Пішар [55-58] розрахували параметри електроперенесення в полікристалічних плівках у припущені, що кристаліти ростуть у вигляді кубів, які щільно прилягають один до одного (рис.1.1. *б*). У роботі [64] було розвинуто модель ефективної довжини вільного пробігу, а в [55] – ізотропного розсіювання. У роботах Тельє, Тосе і Пішара зроблено висновок про відсутність температурної [57] та енергетичної залежності [58] коефіцієнта зерномежового розсіювання. Відхилення реальної форми кристалітів у плівці від кубічної форми проаналізовано в [60] та показано, що відхилення реальної огранки кристалітів від кубічної слабо впливає на поздовжні ефекти (питому електропровідність, температурний коефіцієнт опору, термо-е.р.с.). Вирази для електропровідності плівок металів із формозмінною текстурою отримано в [65,66].

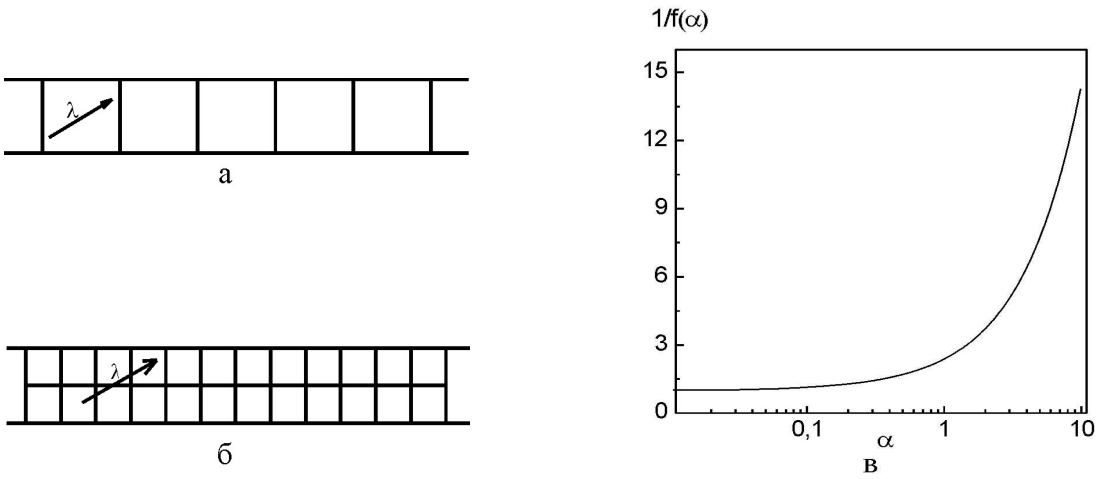


Рис.1.2 Модель плоскопаралельної плівки: (*а*) моноблочна за товщиною плівка; (*б*) дрібнокристалічна плівка та (*в*) графік зерномежової функції $f(\alpha)$ (1.10).

У межах перелічених моделей отримано ряд виразів для кінетичних коефіцієнтів, зручних для пояснення експериментальних результатів. Для цього, вимірюючи відповідний кінетичний коефіцієнт, товщину плівки *d*, середній розмір зерен, здійснюють апроксимацію розмірної залежності відповідним наближеним виразом, де в якості підгоночних параметрів

виступають: параметр дзеркальності поверхневого розсіювання p, коефіцієнт зерномежового розсіювання r або t – імовірність зерномежового тунелювання (для теоретичних моделей Тельє, Тосе і Пішара [61]) та середня довжина вільного пробігу носіїв струму в масивному кристалі λ_o.

Однак, як відзначається в [33], вирази теорій Майадаса-Шацкеса, Варкуша та Тельє-Тосе-Пішара достатньо коректно описують лише властивості плівок відносно великої товщини ($d \geq 10$ нм). Неспроможність згаданих теоретичних моделей, як і моделей, побудованих на основі моделі Фукса-Зондгеймера, для пояснення властивостей плівок менших товщин, пов'язана з тим, що реальна полікристалічна плівка не може вважатись плоскопаралельним шаром, бо на її поверхнях є неоднорідності більших розмірів, ніж прийняті за основу моделі Фукса неоднорідності атомного масштабу. Спроба подолати цей недолік проводились різними дослідниками. Найбільш відомими є моделі Намба [67] та Віссмана [68,69].

У моделі Намба вважається, що у напрямку протікання електричного струму на поверхні плівки наявні неоднорідності, параметри яких можна описати гармонічною функцією, середня амплітуда якої $h < d$ (рис.1.3). Локальну товщину плівки $d(x)$ у напрямку x протікання струму представлено у вигляді:

$$d(x) = \bar{d} + h\sin(2\pi x/L), \qquad (1.11)$$

де $\bar{d}$ – середня товщина плівки; h – середня амплітуда відхилення $d(x)$ від $\bar{d}$, L – період повторюваності макроскопічних неоднорідностей товщини у напрямку протікання струму.

Для розмірної залежності $\rho(\bar{d})$ після проведених розрахунків (тут $\bar{d}$ – середня товщина плівки), отримують наближений вираз:

$$\rho(\bar{d}) = \rho_\infty \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{3\lambda(1-p)}{8d}\left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right]^{-1}\right], \qquad (1.12)$$

Зауважимо, що при $h << \bar{d} \approx d$ вираз (1.12) трансформується у вираз (1.6). Вираз (1.12) добре описує експериментальні результати, принаймні в початковій фазі відхилення $\rho(\bar{d})$ від ходу передбаченого виразом (1.6). Слід зауважити, що за допомогою даної моделі можна оцінити середню амплітуду поверхневих неоднорідностей h, як це було зроблено в роботах [70-73] для плівок Ni, Pd,V,Cu.

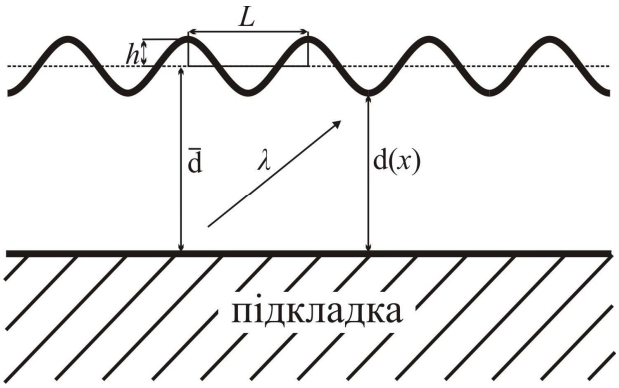


Рис.1.3 Модель плівки металу Намба [67].

Модель Віссмана [68,69] була створена як альтернатива моделям Фукса – Зондгеймера та Намба з метою кращого опису розмірних залежностей питомого опору дуже тонких плівок при товщинах плівок, що незначно перевищують перколяційну товщину d_c.

Віссман вважав, що повний опір плівки металу є результатом накладання внесків трьох механізмів розсіювання електронів (на об'ємних дефектах зразка, межами кристалітів та поверхневими неоднорідностями). За припущенням Віссмана плівка складається з моноблоків із стінками, перпендикулярними до поверхні підкладки (рис.1.4).

Вважається, що середня товщина кристалітів розподілена за законом Гауса із амплітудою відхилення $H_{\max}$ від середньої товщини $\bar{d}$. Усереднене значення питомого опору плівки товщиною $d = \bar{d}$ розраховують з допомогою співвідношення, одержаного при умові $H_{\max} << d$ та $p = 0$:

$$\rho\left(d, H_{\max}\right) = \rho_{\infty}\left[1 + \frac{3}{8}\frac{\lambda}{d}\left\{1 + \frac{H_{\max}{}^{2}}{d^{2}} + \frac{H_{\max}{}^{4}}{d^{4}} + \ldots\right\}\right]. \qquad (1.13)$$

Величина H_{max} у певному сенсі є аналогом h в моделі Намба (можна вважати, що $h \approx 0{,}707\ H_{max}$). Для плівок великих товщин $d >> \lambda$, та $d >> H_{max}$ вираз (1.13), подібно як вираз (1.12) моделі Намба, трансформується у вираз (1.6) моделі Фукса-Зондгеймера.

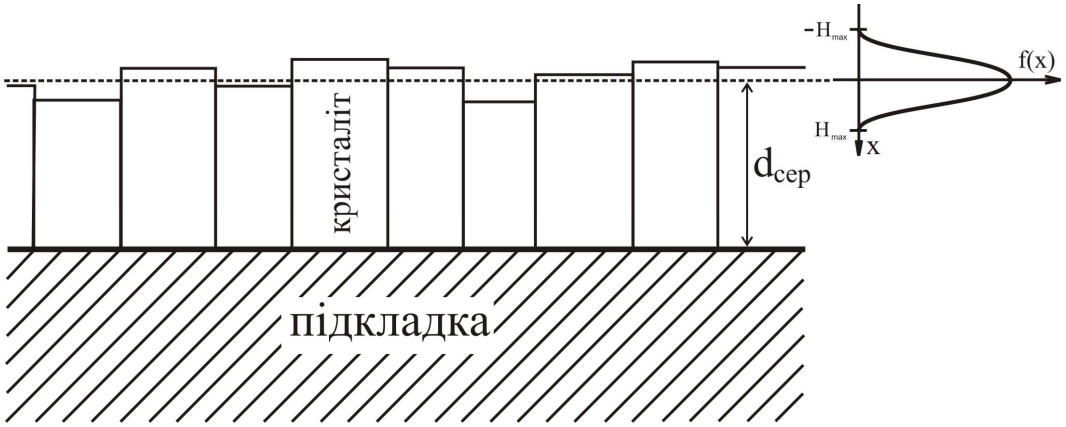


Рис.1.4 Модель плівки металу згідно припущення Віссмана.

Ще одна модель, яка була створена для реального опису впливу поверхневих неоднорідностей та вивчення впливу гранулярної будови плівок на дані явища, була модель полікристалічного шару неоднорідної товщини [74-78]. Вважається, що полікристалічна плівка складається з кристалітів, розміщених випадково в шарі неоднорідного перерізу. Амплітуда поверхневих макроскопічних неоднорідностей співмірна з середнім радіусом зерна. Також модель базується на припущенні, що в плівці адитивними є процеси розсіювання в об'ємі матеріалу плівки, зерномежового розсіювання (описуться теоріями внутрішнього розмірного ефекту Майадаса-Шацкеса або Тельє-Тосе-Пішара) та поверхневого розсіювання (описується з допомогою моделі Намба). У результаті розрахунків отримано вирази для розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів, придатні для опису експериментальних даних [75-77]. Найбільш зручним для використання є наступний вираз [76]:

$$\rho\left(\bar{d}\right) = \frac{\rho_0}{f(\alpha)}\left[1-\left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right]^{-1/2}\left\{1+\frac{3\lambda_0(1-p)f(\alpha)}{8\bar{d}}\left[1-\left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right]^{-1}\right\}, \qquad (1.14)$$

який в наближенні $\bar{d} \approx d$ та $h << \bar{d}$ переходить у вираз теорії Маядаса-Шацкеса [49]. Вираз (1.14) був використаний в [79] для пояснення

властивостей тонких плівок ванадію та нікелю. Узагальнення результатів модельних розрахунків, виконаних в [74-78], та їхнє порівняння з висновками попередніх теоретичних моделей зроблено в [80]. У роботах [81, 82] також використано подібні модельні уявлення про перенесення заряду в плівках з макроскопічними поверхневими неоднорідностями.

Слід зауважити, що в усіх розглянутих вище класичних теоретичних моделях пояснення розмірнозалежних кінетичних ефектів звичайно проводилося у припущені, що всі розглянуті механізми релаксації носіїв адитивні, тобто вважається, що справедливе правило Маттісена. Також ці теорії справедливі лише при відсутності впливу обмеження розмірів на електронний енергетичний спектр матеріалу зразка, що також накладає обмеження на використання цих моделей в дуже тонких металевих плівках.

1.3.2 Квантові моделі

У реальних металевих плівках обмеження хоч би одного з розмірів зразка до величин, сумірних де-Бройлівській довжині хвилі електрона призводить до змін зонної енергетичної структури, що в свою чергу впливає на характер розмірних залежностей термодинамічних властивостей плівок та кінетичних явищ у плівках.

В роботі [83] показано, що в плівках навіть для зоммерфельдівського газу вільних електронів, коли товщина плівки стає співмірною з довжиною хвилі де-Бройля електрона провідності, в плівці стає помітним квантування компоненти квазіімпульса електрона, перпендикулярної до поверхні плівки. Відповідні компоненти квазіімпульса утворюють дискретну систему станів. Квантування енергетичних рівнів призводить до осциляційних залежностей термодинамічних та кінетичних характеристик плівки від її товщини. Однак, слід відзначити, що експериментально осциляції кінетичних

коефіцієнтів плівок металів звичайно не спостерігаються внаслідок порушення умов когерентності відбивання носіїв струму поверхнями плівки.

Вперше існування змін в явищах перенесення, зумовлених розмірним квантуванням, було передбачено в роботі Г. Фреліха [84], І.М. Ліфшиця і А.М. Косевича [85]. Згадані ідеї знайшли свій розвиток в роботі Б.С. Сандомирського [86], в якій була запропонована теорія квантових розмірних кінетичних ефектів у плівках напівпровідникових матеріалів. У [87] показано, що в нормальній плівці із зменшенням товщини плівки знижується також рівень хімічного потенціалу. У ряді робіт вивчався вплив розмірного квантування на роботу виходу металевих зразків. Серед найновіших робіт даного плану слід відзначити цикл робіт В.В. Погосова та його співробітників [88-90]. У [91] в рамках теорії функціоналу густини розраховано вплив розмірного квантування електронної підсистеми на явища перенесення заряду у тонких плівках міді та заліза товщиною від 1 до 32 моношарів. Вплив розмірного квантування на оптичні спектри пропускання тонких металевих плівок вивчався в [92], в [93] – його вплив на емісійні властивості металевих плівок. В [94] досліджено збурення поверхневих плазмонів у плівках срібла, зумовлене квантовим розмірним ефектом.

Експериментальне вивчення впливу розмірного квантування на перенесення заряду в плівках металів бере свій початок з робіт Фішера і Гофмана [95-97], в яких досліджувались розмірні залежності питомого опору плівок платини товщиною (3 - 300) нм, нанесених на полірoване скло термічним випаровуванням в умовах високого вакууму (тиск газів у приладі 10^{-5} Па). Виявилось, що властивості плівок, товщина яких більша за 10 нм, добре описуються з допомогою теоретичної моделі Фукса-Зондгеймера. У діапазоні товщин $8 < d < 10$ нм розмірну залежність описує наближений вираз (1.12) моделі Намба. Величина струму, що протікав через дуже тонкі плівки ($d < 8$ нм), проявляла розмірні осциляції з періодом $d_0 = \lambda_F/2$, де λ_F –

Фермівська довжина хвилі електрона. Останній висновок добре узгоджувався з результатами роботи В.Б. Сандомирського [86].

Теоретичні моделі квантового перенесення заряду в металевих плівках виходять із сприйняття надійності класичних виразів для перенесення заряду, отриманих на основі розв'язку кінетичного рівняння Больцмана, однак вносять у даний підхід коректні квантові поправки в оператор розсіювання. З цією метою у Гамільтоніан для електронів вводять ще один доданок, який вважається збуренням до Гамільтоніана. Це дозволяє здійснювати розрахунки в рамках теорії збурень.

Вважається, що в площині XOY, паралельній підкладці, металевий шар однорідний, а тому вільноелектронний газ незбурений. Вплив поверхні на електронну систему враховується введенням поверхневого потенціалу, що призводить до появи дискретного члена в енергії частинок

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mathrm{m}} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mathrm{m}d} n^2 \ . \qquad (1.15)$$

Поверхневий потенціал шорсткої поверхні плівки найчастіше моделюють у вигляді квазігаусової або експоненціальної функції. Геометричні параметри поверхневих неоднорідностей характеризують величинами: H_{RMS} - середньоквадратична амплітуда поверхневих неоднорідностей та ζ – латеральна кореляційна довжина. Зауважимо, що згадані величини можна знайти експериментально з допомогою сканувальної тунельної мікроскопії. На основі такого підходу і були створені найбільш відомі теоретичні моделі квантового розмірного ефекту в плівках металів. Вважають, що при перенесенні заряду в ультратонких плівках ($d < \lambda$) реалізується лише поверхневе розсіювання носіїв струму, а внесок об'ємного (домішкового) розсіювання достатньо малий і результатом цього є відхилення від правила Матіссена. Тому при трактуванні експериментальних даних з допомогою величини σ_{res} – залишкової провідності, обумовленої лише поверхневим розсіюванням носіїв струму, залежної від d, можливі

суттєві відхилення експериментальних величин від величин, розрахованих на основі квазікласичних моделей.

Просту квантовомеханічну модель розрахунку статичної провідності металевих плівок на основі формули Кубо було запропоновано в [98]. В роботі використано наближення когерентного потенціалу, що дозволяє при розрахунку провідності враховувати не лише вплив статичних неоднорідностей, але й вплив фононного розсіювання. Одержано вирази, придатні для комп'ютерного числового розрахунку. Розвинута теорія використана для кількісного пояснення загального ходу розмірних залежностей питомої провідності плівок платини і алюмінію, одержаних експериментально Гофманом і Фішером [95].

Формалізм Кубо використано для розрахунку опору плівок, обумовленого поверхневим розсіюванням і в роботах Тесановича [99, 100]. Було розглянуто розсіювання електронів провідності випадково розміщеними поверхневими неоднорідностями, що спричиняють середньоквадратичні флуктуації товщини плівки, рівні H_{RMS}. У результаті розрахунків отримано взаємозв'язок між залишковою провідністю плівки σ_{res}, обумовленою лише поверхневим розсіюванням та питомою провідністю плівки безмежної товщини σ_{∞}, з якого випливає, що перехід від домінуючого поверхневого розсіювання до домінуючого об'ємного розсіювання носіїв струму характеризується певною точкою зламу $d_{крит}$.

Подібний підхід до вивчення даної проблеми здійснено Тріведі і Ашкрофтом [101]. В теоретичній моделі показано, що провідність плівки в площині, паралельній підкладці, пропорційна до квадрату відношення середньої товщини плівки d до H_{RMS}: $\sigma \sim (d/H_{\mathrm{RMS}})^2$. Кінцево встановлено, що:

$$\sigma_{\mathrm{res}}(d) \sim d^{\alpha}. \qquad (1.16)$$

У роботах Фішмана і Цалецкого [102-105] розглянуто зміну енергетичного спектру електронів у плівці внаслідок впливу поля поверхневих неоднорідностей квазігауссової та експоненціальної форми при зміні товщини плівки. Теоретично вивчено вплив на провідність плівки σ

автокореляційної функції різної форми, пов'язаної з шорсткістю. Для плівок напівпровідників, для яких число підзон електронних станів $N = 1$, отримано добре відому залежність $\sigma_{res} \sim d^6$, а для металевих плівок, у яких число зайнятих підзон $N >> 1$, σ_{res} залежить від товщини плівки наступним чином:

$$\sigma_{res} \sim \ d^2\left(1-\frac{6}{\left(3n\pi^5\right)^{1/3}}\frac{1}{d}\right), \qquad (1.17)$$

де n – концентрація електронів у плівці. Оцінка, здійснена для $1 \text{ нм} < d < 20 \text{ нм}$ при $n \sim 3\cdot10^{22} \text{ см}^{-3}$, спрощує вираз (1.17) до вигляду $\sigma_{res} \sim d^{2,1}$.

У формалізмі, запропонованому SXW [106], зростання питомого опору, зумовлене розсіюванням носіїв струму на шорсткій поверхні, також розраховується з використанням теорії лінійного відклику Кубо. Провідність плівки розраховують із спектральної функції, яка характеризує одночастинкову функцію Гріна, що описує електронний газ у плівці. Вплив шорсткої поверхні зводиться до зміни (модифікації) власної енергії електронного газу. Власну енергію розраховують з наближення збурення Фейнмана - Дейсона. Відношення питомої провідності плівки σ до питомої провідності масивного зразка σ_0 рахують при квантовому відбиванні $R\left(k_{||}\right)$, що задається наступним виразом:

$$R\left(k_{||}\right)=\left(\frac{1-k_z Q\left(k_{||}\right)}{1+k_z Q\left(k_{||}\right)}\right)^2, \qquad (1.18)$$

де $Q(k_{||})$ – дисипативна частина власної енергії електронного газу, зумовлена електрон - поверхневим розсіюванням, $(k_z)^2 = (k_F)^2 – (k_{||})^2$, де k_F – фермівський імпульс електрона і $k_{||} = (k_x, k_y)$ – імпульс електрона в площині (XOY). Відношення σ плівки до σ_0 розраховують у термінах R:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0}=1-\frac{3}{2}\frac{\lambda}{d}\frac{1}{X_0 N_c}\sum_{n=1}^{N_c} u_n\left(1-u_n^2\right)\frac{\left(1-R\left(u_n\right)\right)\left(1-E_d\left(u_n\right)\right)}{1-R\left(u_n\right)E_d\left(u_n\right)}, \qquad (1.19)$$

тут d – товщина плівки, λ – середня довжина вільного пробігу носіїв струму в зразку, $u_n = q_n/k_F = \cos\theta_n = n\pi/(dk_F)$, $X_c = dk_F/\pi$, $N_c = \text{int}(X_c)$, де $\text{int}(M)$ –

ціла частина величини M, $X_0 = 3[1 - (N_c/X_c)^2(1+1/N_c)(1+1/(2N_c))/3]/2$ та $E_d(u_n) = \exp(-d/(u_n l))$, N_c – максимальна густина станів у плівці.

Перевагою квантового формулювання даної проблеми є те, що у випадку дуже тонких плівок ($\lambda/d \to \infty$) вираз для $\sigma(d)$ не зазнає стрибка, як це було у випадку моделі Фукса (співвідношення (1.6)).

Модифікація теоретичної моделі SXW зводиться до використання конкретних функцій $f(x,y)$, Гауса або експоненти [107,108], оскільки дисипативна функція $Q(k_{\|})$ включає в себе інформацію про параметри поверхневих неоднорідностей. Загальний вигляд функції залежить від реального профілю та геометрії поверхневих неоднорідностей. Явний вигляд дисипативної функції в наближенні $\zeta k_F << 4\lambda$ розраховано в [107,108].

Згідно формалізму SXW, вираз (1.19) повинен достатньо добре відтворювати експериментальні результати в трьох основних розмірних областях:

а) у наближенні товстої плівки ($h << d$), коли квантовими ефектами можна знехтувати, а об'ємне розсіювання є домінуючим в порівнянні з поверхневим, рівняння (1.19) відтворює класичний результат Фукса – Зондгеймера [28];

б) у межах, коли внески поверхневого та об'ємного розсіювання у сумарне розсіювання носіїв струму є співмірними ($h \approx d$), рівняння (1.19) відтворює результат Трівіді і Ашкрофта [101];

в) у межі ультратонких плівок, де поверхневе розсіювання переважає над об'ємним розсіюванням ($H \geq d$), рівняння (1.19) відтворює результат Фішмана і Цалецкі [102].

Умови переходу від виразів квантової теорії до виразів квазікласичної теорії явищ перенесення в зразках обмежених розмірів обговорено і в [109]. У цій роботі при вивченні впливу поверхневих неоднорідностей малого та великого масштабу на поверхневе розсіювання було зроблено висновок, що квантові осциляції провідності в металевих плівках не повинні проявлятись в плівках, товщина яких більша за 10 нм.

Розрахунок впливу особливостей поверхневих шорсткостей на перенесення заряду в дуже тонких плівках металів та плівках напівпровідників здійснено також в роботах [110-114]. Неоднорідності поверхні описуються з допомогою аналітичної кореляційної моделі в Фур'є-просторі, в який крім раніше використаних середньоквадратичних відхилень від площини h і середніх відстаней між послідовними горбами, що характеризується кореляційною довжиною R, вводиться ще додатково експонента шорсткості. Наближення справедливе для кореляційних довжин, більших за міжатомні відстані. Проаналізовано існування міжзонних та внутрізонних переходів електронів. Вивчено вплив механізмів росту плівки на квантове перенесення заряду в плівках. В [113] показано, що в металевих плівках вплив зерномежового розсіювання на квантове перенесення заряду стає помітним при розмірах зерен, сумірних кореляційній довжині, яка є характеристикою шорсткості поверхні.

Зауважимо, що вирази, отримані в багатьох із згаданих вище квантових теорій, непридатні для прямого кількісного опису результатів експериментального дослідження реальних плівок. Спроба подолати цю проблему була вирішена в роботі [115]. В моделі, отриманій в [115], враховано вплив поверхневих неоднорідностей на енергетичний спектр електронів як на поверхні плівки, так і об'ємі шару, що дало змогу описати розмірні залежності питомої провідності металевих плівок в широкому діапазоні товщин та здійснити оцінку амплітуди поверхневих неоднорідностей. Отримано величини таких амплітуд, які добре узгоджуються з результатами, отриманими за допомогою прямих структурних досліджень.

З метою прогнозування електричних властивостей досліджуваних плівок марганцю, паладію, золота та міді, у роботі буде здійснено аналіз розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів та оцінка параметрів перенесення заряду у рамках квазікласичних (Фукса-Зондгеймера, Тельє-Тосе-Пішара,

Намби і Віссмана) та квантових (Фішман-Цалецкій, Тріведі-Ашкрофта, Тесановіча, mSXW та [115]) моделей.

Висновки до розділу 1

1. Проаналізовано сучасні теоретичні підходи до пояснення розмірних кінетичних явищ у металевих плівках у широкому діапазоні товщин, а також межі та критерії застосовності розглянутих моделей.
2. Показано, що для інтервалу товщин, при яких спостерігається зміна механізму перенесення заряду від активаційного до омічного, кінетичні коефіцієнти можуть бути описані в рамках перколяційної моделі універсальним степеневим законом.
3. Виявлено, що в тонких металевих плівках товщиною $d > 8\text{-}10$ нм розмірні кінетичні явища є сумою вкладів поверхневого, міжкристалітного та об'ємного механізмів розсіювання заряду і можуть бути описані з допомогою квазікласичних модельних уявлень про перенесення заряду в низькорозмірних металевих системах.
4. Для опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів в області товщин переважаючого поверхневого розсіювання ($d < \lambda$) найбільш придатними є сучасні квантовомеханічні підходи.
5. У полікристалічних металевих плівках осциляції кінетичних коефіцієнтів, зумовлені розмірним квантуванням, не спостерігаються внаслідок порушення умов когерентного відбивання носіїв струму неоднорідностями поверхні атомного і макроскопічного масштабу.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Метою експериментального дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ, структури плівок та морфології їхньої поверхні є отримання достовірної інформації про вплив поверхневого та зернограничного розсіювання носіїв струму на перенесення заряду в тонких металевих плівках. Для одержання надійних даних важливо створити такі умови експерименту, при яких вдавалось би одержувати плівки із заданою структурою та відтворюваними електрофізичними властивостями. З цією метою в роботі використано методики приготування і дослідження плівок в умовах статичного надвисокого вакууму у відпаяних скляних приладах, що забезпечувало поряд із відтворюваністю даних достатню чистоту досліджуваних об'єктів. Тиск залишкових газів у приладі під час проведення експериментів знаходився у межах 10^{-7}-10^{-8} Па.

2.1 Конструкції експериментальних приладів.

При нанесенні плівок використовувалися методики, запропоновані в [116,117], які дозволяють одержувати однорідні полікристалічні плівки металу. При використанні даних методик пара металу, отримана шляхом його термічного випаровування, осідає з невеликою швидкістю (не більшою за 0,01 - 0,02 нм/с) на охолоджену до 78 К скляну підкладку. Це виключає можливість утворення великих зростків. Стабілізація структури і електричних властивостей плівки досягаються з допомогою низькотемпературної термостабілізації плівки. Зупинимося детальніше на деяких особливостях методик, що використовувалися в роботі.

Дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β плівок металів проводили в експериментальних приладах, конструкція яких схематично показана на рис.2.1. Структурно дана експериментальна лампа складається з таких вузлів:

ніжки-підкладки 1, на якій відбувається формування кожної

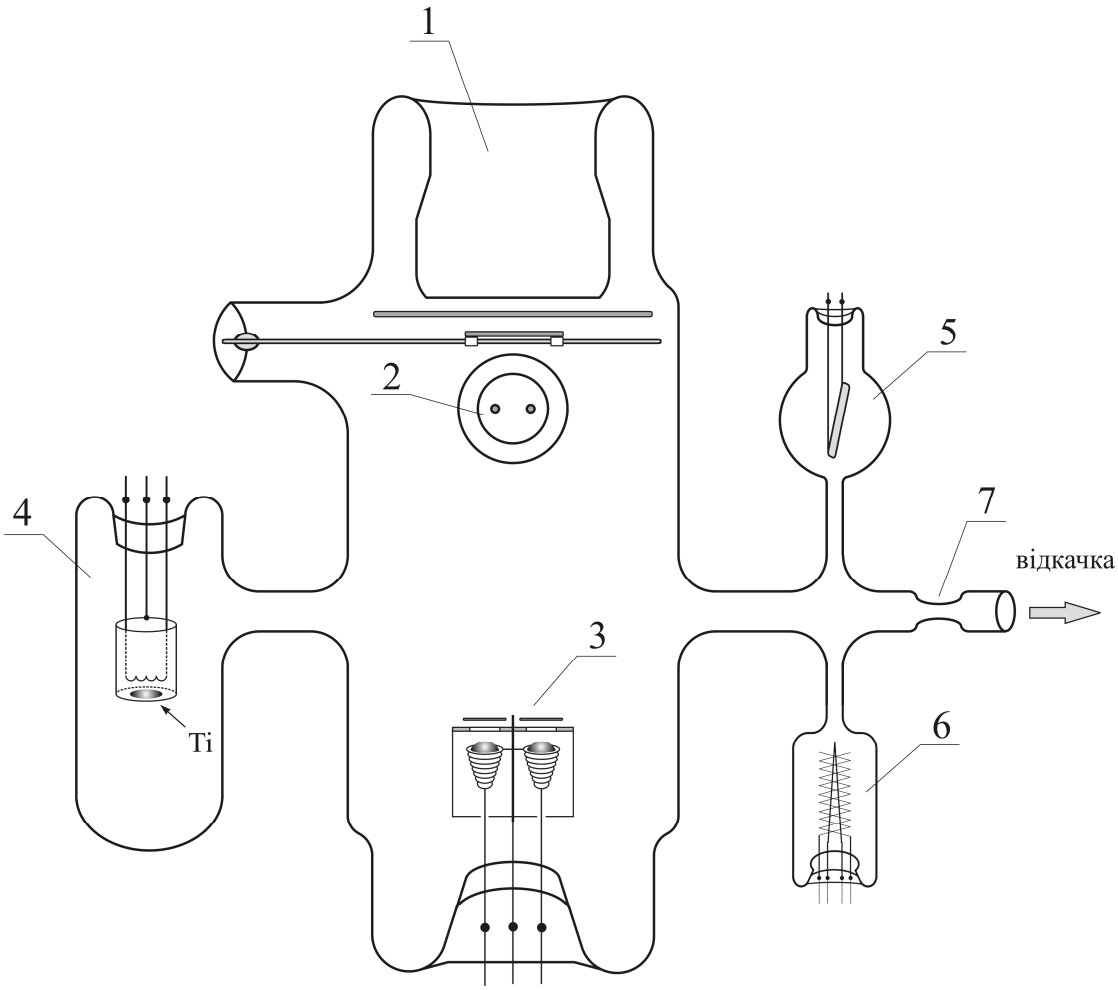


Рис.2.1 Будова експериментального скляного приладу для дослідження розмірних залежностей питомого опору металевих плівок. 1 – дьюарівський відросток; 2 - п'єзокварцовий вібратор; 3 – випаровувачі досліджуваного металу; 4 – сорбційна титанова помпа; 5 – барій-титановий ґетер; 6 – іонізаційний манометр

конкретної плівки під час її осадження, кварцового давача 2, що забезпечує вимірювання масової товщини плівки під час її нанесення, випарників потрібних матеріалів 3, сорбційної титанової помпи 4, яка дозволяє підтримувати високий вакуум під час експериментальних досліджень, барій-титанового гетера 5 та іонізаційного манометра 6 типу ПМИ-2 або Альперта, за допомогою якого відбувається вимірювання тиску газів у приладі. В окремих експериментах до приладу приєднували також датчик омегатронного мас-спектрометра РМО-4С [118]. Конструктивно всі ці

елементи об’єднані в цілісний скляний прилад, який через так звану скляну "перетяжку" 7 приварюється до відкачної установки.

Розглянемо детально конструкцію кожного вузла експериментальної лампи окремо.

2.1.1 "Дьюарівська" ніжка-підкладка.

На рис.2.2 представлена конструкція скляної дьюарівської ніжки, плоске дно якої є підкладкою для нанесення плівок. Плоске поліроване дно 2 дьюарівської ніжки 1 можна охолодити до температури зрідженого азоту, який заливається у ніжку, і тим самим охолоджувати плівки, які на ній конденсуються. Електричний контакт досліджуваної плівки 6 із вимірювальним приладом 9 забезпечувався з обох кінців плівки провідними ділянками електричного кола: молібденова дротина 8 – платинова дротина 7 – срібна паста 10; сумарний власний опір такої ланки не перевищував 0,1 - 0,3 Ом. На дно скляного заглиблення 2 наносили срібну пасту 10 з наступним її просушуванням та відпалом при температурі $t = 450^0$C. Потрібна геометрія плівок визначалася спеціальною маскою 3, розташованою на віддалі 1 – 2 мм від підкладки. При нанесенні сурфактантних підшарів певної товщини використовували рухому маску – заслінку 5, що вільно рухалася на напрямних стрижнях 4 і перешкоджала попаданню пари сурфактанту на частину поверхні срібних контактів. Потрібне положення маски задавалося при її переміщенні за допомогою постійного магніту.

При дослідженні структури та електропровідності плівок, напилених на монокристал NaCl, підкладки для нанесення плівок (пластини NaCl) притискали до дна дьюарівської ніжки пружними контактами.

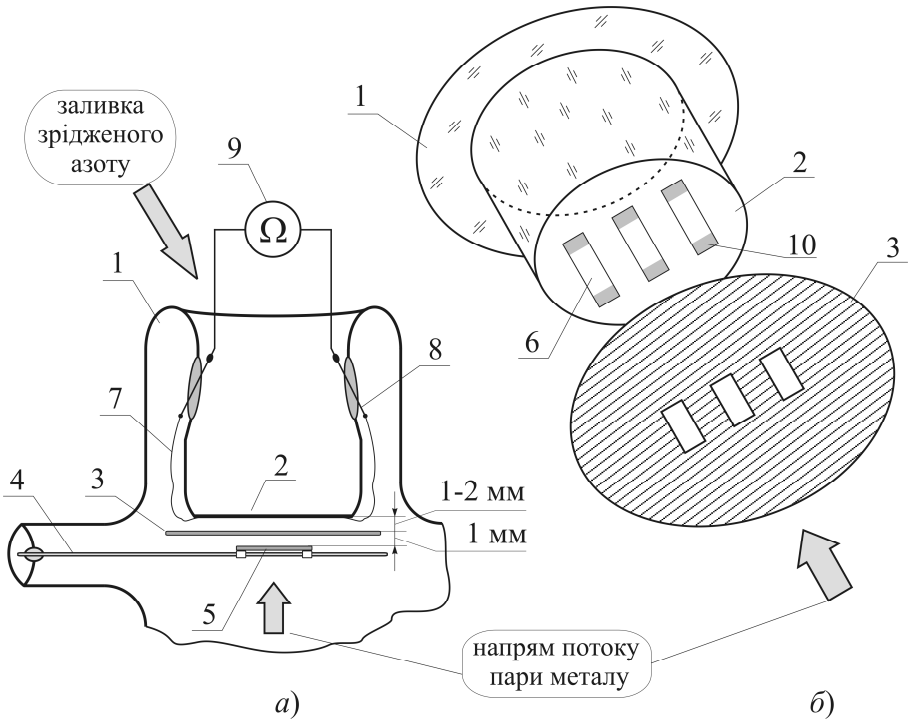


Рис.2.2 Будова скляної "дюарівської" ніжки: *а*) – конструкція з позначенням складових елементів; *б*) – вигляд ніжки збоку для уявлення її просторового розміщення.

2.1.2 Конструкції випарників досліджуваних матеріалів

На рис.2.3 представлено конструктивне виконання двох незалежних випарників металів, змонтованих у єдиний вузол. Він розміщується в скляній лампі на віддалі 20 - 25 см від підкладок, на які наносяться плівки. За такої геометрії розігрітий випарник речовини 4 з лінійними розмірами не більшими за 3 - 4 мм можна вважати точковим джерелом пари металу. Обидва випарники 4 розміщені у вольфрамовій склянці 6, зверху якого розташовані окремі вікна 2 для кожного випарника. Розділені вольфрамовою перегородкою 5 випарники не впливають жодним чином один на одного. Щоб перешкодити потраплянню пари металу на підкладку під час знегаження та тренування випарників їх було оснащено рухомими заслінками 3, рухом яких керували з допомогою постійного магніта, розміщеного зовні лампи.

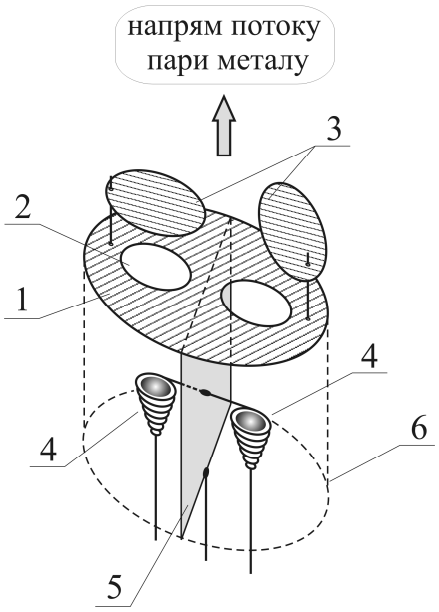


Рис.2.3 Будова вузла випарників металів.

У процесі відкачування та знегаження приладу випарники систематично прогрівали при температурах, близьких до їхніх робочих (сумарна тривалість цього прогріву становила близько 30 - 40 годин). Довготривале прогрівання випарників дозволило видалити з них сорбовані гази та легколеткі домішки.

Конструкція випарників залежала в основному від властивостей матеріалу, що розпилюється. Основні типи конструкцій випарників, використаних у роботі, зображені на рис.2.4.

Мідь та алюміній випаровували з конусоподібних вольфрамових тиглів (рис.2.4 *а*), покритих алундом. Матеріалом для тиглів служив вольфрамовий дріт діаметром 0,33 мм. Дріт намотували на конусоподібний стальний керн і для стабілізації форми відпалювали в полум’ї газового пальника. Після відпалювання тиглі монтували на молібденових впаях і для усунення напружень повторно відпалювали під вакуумним ковпаком у вакуумній установці (ВУП-5) шляхом пропускання через них струму. Далі тиглі покривали алундовою пастою (Al_2O_3+$Al(NO_3)_3$+органічна зв’язка), просушували, відпалювали у вакуумі і після цього у них сплавляли у краплю досліджуваний метал.

З циліндричних танталових тиглів, зображених на рис.2.3 *б*, здійснювалося випаровування германію, марганцю та сурми. Підігрів таких випарників здійснювався шляхом пропускання струму через вольфрамову спіраль, приварену точковим зварюванням до дна танталового тигля.

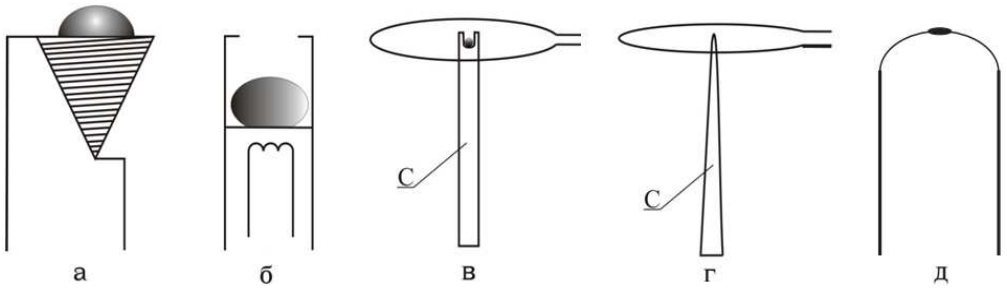


Рис.2.4 Схематичне зображення конструкції випарників.

Випарник золота схематично зображений на рис.2.4 *в*. У заглиблення у верхній частині вуглецевого тигля висотою h = 20 мм і діаметром D = 4 мм поміщали шматок золота. З допомогою пучка електронів, емітованих з вольфрамового кільця радіусом R = 6 мм та власним діаметром дроту D = 0,5 мм, яке охоплювало верх тигля, здійснювали розігрів вуглецевого тигля. Шляхом зміни величини струму пучка електронів в діапазоні I = 50-100 mA, прискорюючій напрузі на тиглі U = 600 В, змінювали температуру тигля із золотом, що дозволило регулювати швидкість нанесення. Для зменшення теплових втрат за рахунок випромінювання вуглецевого тигля його оточували циліндричним екраном з танталової жерсті. Випарник аналогічної конструкції використовували для випаровування вуглецю при виготовлені вугільних реплік рис.2.2 *г*. Температуру зразка задавали за допомогою підбору величини емісійного струму з вольфрамового катода на вуглецевий стрижень. Регулювання струму емісії здійснювали зміною величини струму електронного пучка в діапазоні I = (150-200) mA, прискорююча напруга становила U = 1200 В.

Випарником паладію був вольфрамовий дріт діаметром 0,7 мм, на який намотували шматок паладієвої жерсті (товщина жерсті 0,2 мм) (рис.2.4.*д*). При пропусканні через дротину струму 10-18 А паладій сублімував.

Температуру зразків випаровуваних матеріалів, а, таким чином, швидкість їхнього випаровування можна плавно регулювати зміною величини струму. В наших експериментах швидкість нанесення металів, звичайно, не перевищувала 0,01 – 0,02 нм/с. Для розігріву випаровувачів використовували регульовані стабілізовані джерела напруг (струмів) ТЕС-15 та УИП-1.

2.1.3 Вузол кварцового давача.

Для визначення товщини нанесених плівок використовували методику вимірювання зсуву резонансної частоти п’єзокварцового резонатора [119,120], розміщеного в потоці пари металу. На рис.2.5 показано конструкцію вузла кварцового давача. На спеціальних молібденових напрямних 3, які одночасно є електричними провідниками, пружно закріплено кварцову пластину 1. За допомогою спеціальних срібних контактів 2 самого кристалу кварцу відбувається електричний контакт між давачем і провідниками-тримачами 3, ці провідники в свою чергу під’єднують кварц до схеми генератора коливань 6 зовні лампи-приладу.

Попереду кварцового давача закріплена захисна маска 4, яка має калібрований отвір 5 визначеної геометрії, саме через який на давач і потрапляє пара металу.

2.1.4 Визначення товщини плівок металів

Оскільки, для вимірювання товщини плівок використано явище зсуву резонансної частоти п’єзокварцових вібраторів [119], тому у всіх експериментальних приладах у потоках напилюваних речовин розміщувалися пластини п’єзокварців з власною частотою від 7,8 до 10,0 МГц.

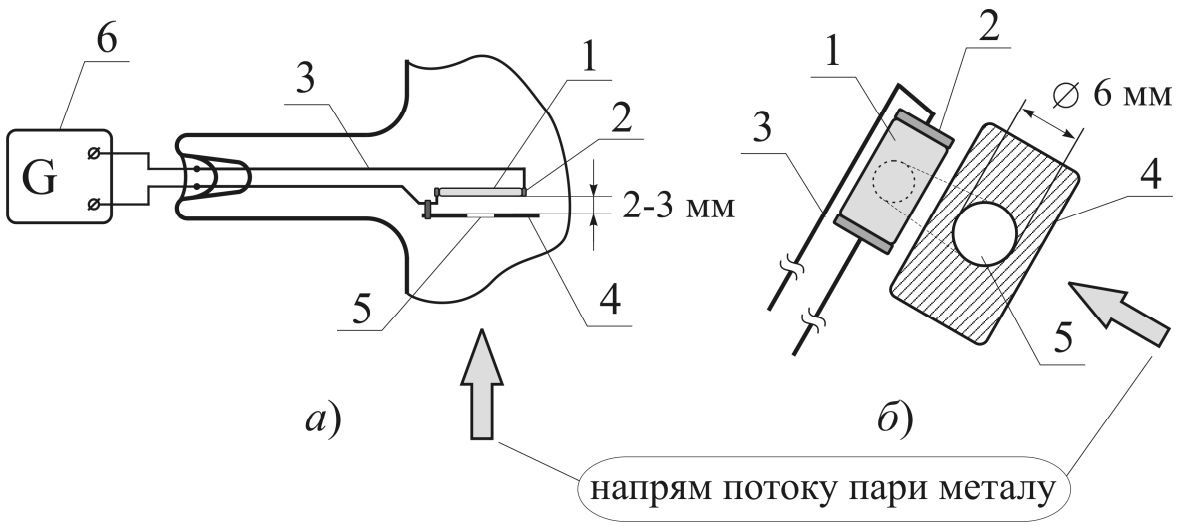


Рис.2.5 Будова вузла кварцового давача: *а*) – конструкція з позначенням складових елементів; *б*) – вигляд вузла збоку для уявлення про просторове розміщення його елементів.

Відомо, що частота власних коливань пластинки п’єзокварцу обернено пропорційна її товщині:

$$f = \frac{n}{2t}\sqrt{\left(\frac{c}{\delta}\right)}, \tag{2.1}$$

де n – номер обертону (n = 1, 3, 5, ..), t – товщина пластинки, c – пружна константа деформації зсуву, δ – густина кварцу. У випадку основної частоти (n = 1) вираз (2.1) набуває вигляду:

$$f = \frac{N}{t}, \tag{2.2}$$

тут N = 1670 кГц/мм для АТ-зрізу і N = 2500 кГц/мм для ВТ-зрізу кварцу відповідно [119].

Нанесення іншого матеріалу з густиною $\delta_м$ на пластину кварцу призводить до зсуву частоти коливань на Δf внаслідок зміни маси пластинки і її товщини на Δt:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\delta_м}{\delta}\frac{\Delta t}{t} \tag{2.3}$$

Згідно з (2.3) залежність Δf від товщини $\Delta t = d$ нанесеної плівки лінійна: $\Delta f = k \cdot d$, при цьому константа k різна для різних матеріалів. Лінійність згадуваної залежності зберігається при $\Delta f \leq 0{,}1f$ [121,122].

Для практичного застосування пластини п’єзокварців попередньо градуювали по сріблу. При градуюванні кварцу сферично симетрично розпилювали відомі наважки срібла (звичайно m_{Ag} = 20-40 мг), розраховували кількість напиленого на кварц металу і визначали зсув власної частоти вібратора. Залежність величини зсуву частоти від товщини (маси) напиленої плівки лінійна. При побудові градуювальної кривої звичайно вважають, що густина плівки срібла не залежить від її товщини [121]. Для прикладу на рис.2.6. наведена градуювальна крива, отримана при нанесенні срібла на кварц АТ-зрізу з власною частотою 10 МГц, чутливість якого по сріблу виявилась рівною 120 Гц/нм.

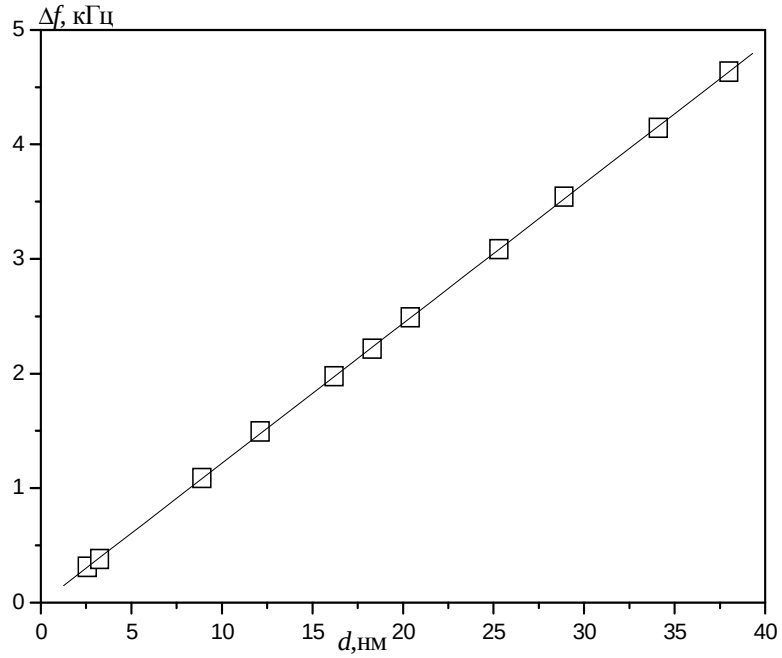


Рис.2.6 Градуювальна крива п'єзокварцового вібратора.

Конструкція експериментальних приладів була такою, що пластина п’єзокварцу була розташована ближче до випарника (відстань випарник – кварц r_1), ніж підкладка, на яку наноситься досліджувана плівка (відстань випарник – підкладка r_2). Це дозволило дещо збільшити чутливість вимірювання товщини [121]. Джерело випаровуваної речовини з достатньою ступінню точності можна вважати точковими, бо лінійні розміри випаровуваного об’єкту 2-5 мм, відстань r_1, r_2 – 12-25 см). У випадку точкового випаровувача відношення товщин плівок, напилених на кварц і

підкладку, дорівнює оберненому відношенню квадратів відповідних відстаней [119,121]. Тому для обчислення товщини плівки, нанесеної на підкладку, можна використати вираз:

$$d = \frac{1}{C}\frac{\delta_{Ag}}{\delta_{M}}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 \cdot \Delta f \ , \qquad (2.4)$$

тут δ_{Ag} – густина срібла, $\delta_{м}$ – густина досліджуваного металу, C – чутливість кварцу по сріблу, r_1 – відстань від випаровувача до кварца, r_2 – відстань від випаровувача до підкладки.

Для реєстрації зсуву власної частоти коливань кварцу застосовувалася вимірювальна система (рис.2.7), яка дозволяла надійно вимірювати зміну частоти, меншу за 10 Гц, а таким чином це гарантувало достатню точність вимірювання товщини плівки. Описана методика оцінки товщини плівки дозволяла реєструвати зміни масової товщини плівки на рівні Δd = 0,1-0,2 нм при надійній стабілізації температури пластин кварцу.

При проведенні експериментальних досліджень впливу підшарів германію, сурми або кремнію нанометрової товщини на електропровідність ультратонких металевих плівок виникла необхідність зменшити швидкість нанесення сурфактанту та одночасно збільшити чутливість реєстрації масової товщини підшару (до 0,02 нм). У такому випадку використовували методику нанесення матеріалу із дуже низькими швидкостями, а визначення товщини плівки здійснювали за часом нанесення. Збільшення чутливості реєстрації товщини досягали з використанням методики фіксації стабільного потоку випаровуваного матеріалу шляхом стабілізації потужності розігріву випарника. Завдяки витримці п’єзокварца в потоці атомів випаровуваної речовини протягом фіксованого тривалого проміжку часу здійснювали градуювання густини потоку. Постійність швидкості напилення (порядок 0,01 нм/сек) забезпечувалось стабілізацією температури випарників та їх масивністю (запасом випаровуваної речовини).



Рис. 2.7 Блок-схема пристрою для вимірювання власної частоти коливань п’єзокварцового вібратора.

2.1.5 Сорбційна титанова помпа.

Застосування малогабаритного сорбційного титанового насоса (4 на рис.2.1) [123] в якості однієї з деталей експериментального приладу дозволило проводити завершальну стадію відкачування і знегажування деталей експериментального приладу після відпайки його від високовакуумного відкачного поста. Насос виготовлено у вигляді спеціального скляного відростка з випарником титану. Між розжареним вольфрамовим катодом (емітером електронів) та металевим випарником титану прикладали високу напругу (U = 600 В), внаслідок чого виникав електронний пучок, який при бомбардуванні титанового зразка розігрівав його. За допомогою зміни величини струму розжарення катода регулювали швидкість розпилення титану. З метою підвищення ефективності відкачування корпус насоса занурювали в посудину Дьюара із зрідженим азотом. Використання такої методики дало змогу під час проведення досліджень підтримувати в скляному експериментальному приладі статичний тиск залишкових газів на рівні $P \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ Па.

2.1.6 Титаново-барієвий ґетер

Титаново-барієвий ґетер (поз.5 на рис.2.1.) використовувався під час виконання досліджень для зменшення тиску залишкових газів та для поглинання газів, які виділяються з елементів скляної системи. Після

завершення відкачування перед відпайкою скляної лампи проводилося одноразове розпилення ґетеру шляхом нагрівання кільцевої металевої капсули із титаново-барієвою сумішшю, пропускаючи струм через неї. На більш холодних скляних стінках відростка з ґетером розпилений матеріал утворює «дзеркальну» металеву плівку, яка і поглинає значну частину залишкових газів, оскільки має значну сорбційну здатність.

2.1.7 Омегатронний мас-спектрометр [118,123]

Застосування омегатронного мас-спектрометра дозволяло здійснювати аналіз газового складу в приладі в процесі приготування і дослідження плівок, тому датчик цього мас-спектрометра РМО-4С був приєднаний до окремих експериментальних приладів. При роботі омегатрона використовується явище циклотронного резонансу заряджених частинок, що рухаються у взаємно-перпендикулярних високочастотному електричному та постійному магнітному полях. Перевагами омегатронного мас-спектрометра є невеликі розміри, слабий вплив на газовий склад в експериментальному приладі, висока чутливість і можливість [118] застосування для кількісного аналізу складу суміші газів приладі. Застосований прилад [118] дає можливість проводити кількісний аналіз газів в діапазоні масових чисел від 1 до 82. Покращення параметрів омегатрона РМО-4С досягнуто завдяки збільшенню індукції постійного магнітного поля більш ніж в 2 рази в порівнянні з величиною індукції магнітного поля, передбаченою паспортом приладу. Параметри спектрометра в новому режимі роботи детально описані в [118].

2.2 Відкачування експериментальних приладів, вакуумні умови проведення експерименту.

Високовакуумна установка для відкачування скляних експериментальних приладів, які використовували при проведенні

дослідженнь, являє собою компактний пост, у якому наявні потрібні прилади для вакуумної і термічної обробки експериментального приладу, контролю тиску газів у процесі відкачування і відпайки приладу.

Схема установки наведена на рис.2.8. Вона складається з металевого каркасу 1, верхній об'єм 2 якого є електричною піччю із дверцятами, що зачиняються (на рис.2.8 умовно не показані), призначеної для знегажування скляної експериментальної лампи 4, припаяної до вакуумопроводу 7 установки через перетяжку 5 (це є спеціальне звуження для відпайки лампи після завершення технологічних циклів вакуумної обробки). Електропіч зсередини викладена теплоізоляційними плитами, нагрівання відбувається електричними тенами 3.

Спеціальний прилад – терморегулятор 8 постійно вимірює температуру у печі за допомогою термопарного давача 6, порівнює її із заданою температурою і, відповідно, вмикає чи вимикає живлення нагрівників 3 для підтримання температури в об'ємі печі на заданому рівні.

Відкачування експериментальних ламп-приладів проводили за методикою, що передбачає почерговий прогрів при температурі T = 400-450^{0}C скла в печі та термічне знегажування металевих частин приладу шляхом пропускання через них електричного струму. Нитки катодів і випарники прогрівали протягом 30-40 годин при температурах не нижчих за робочі. Сумарний час прогріву скляних частин приладу складав 40-45 год. Застосування такої методики зводить до мінімуму газовиділення деталей в процесі їхньої роботи у відпаяному стані. Перед відпаюванням приладу від відкачної установки обов'язково проводили попереднє розпилення титану на стінки іонно-гетерного насоса та Ba-Ti гетера. Тиск залишкових газів у щойно виготовленій лампі був не гіршим за $P < 10^{-6}$ Па.

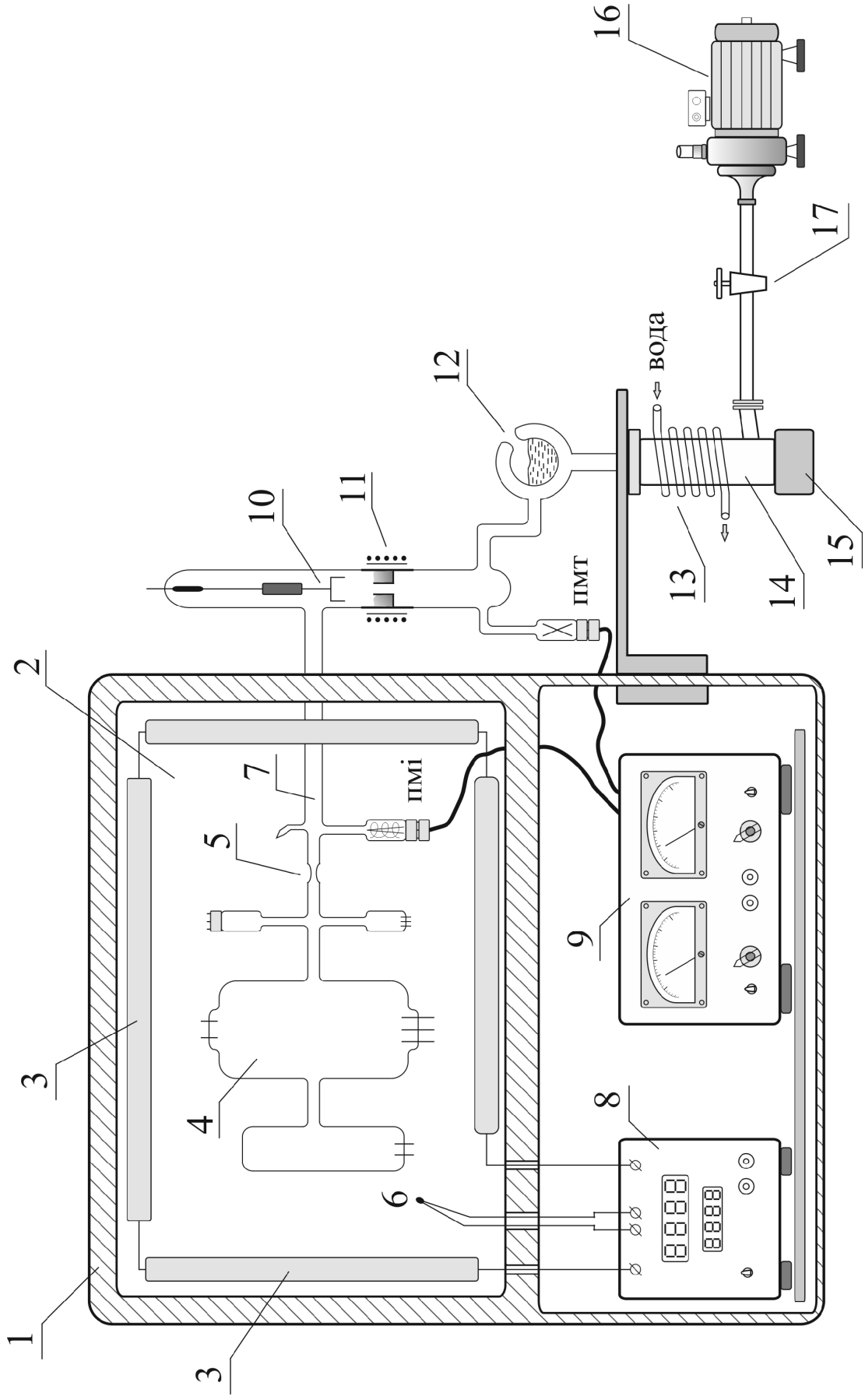


Рис.2.8 Структурна схема високовакуумної установки для відкачування експериментальних скляних приладів.

Наступний цикл приготувань до експерименту проводили у приладах, відпаяних від вакуумної установки, на спеціальному тренувальному стенді. Робочі вузли, розміщені в об'ємі скляного приладу, тренували у робочих режимах. З метою покращення вакуумних умов в об'ємі приладу всі тренування проходили з одночасною роботою титанового іонно-гетерного насоса. У результаті підготовчих тренувань у скляному приладі – лампі отримували тиск залишкових газів на рівні $P \sim 10^{-7}$-10^{-8} Па.

Саме відкачування ламп здійснювалося з'єднаними послідовно форвакуумним 16 (2НВР-5ДМ або ВН-461) та дифузійним (паромасляним) 14 насосами. Форвакуумний насос знаходився за межами лабораторії і був з'єднаний з установкою вакуумопроводом через трьохходовий вакуумний скляний кран 17. Кран 17 дозволяє насосу працювати сам на себе (початковий режим розкачування), на дифузійний насос (нормальний робочий режим), а також з'єднувати його з атмосферою після виключення насоса. Останнє необхідно для запобігання потрапляння масла з форвакуумного насоса у вакуумопровід. Дифузійний насос 14 типу ЦВЛ-100 з плиткою нагріву вакуумної оливи 15 та водяним охолодженням кожуха насоса 13 міцно кріпиться на жорсткій рамі корпусу установки. Вакуумопровід до установки має перехід з металу (ковар) на скло С 52-1.

Для запобігання потрапляння надмірної кількості пари вакуумної оливи з насоса у систему між нею і дифузійним насосом знаходиться скляна пастка 12, наповнена зрідженим азотом, який заливається у неї при роботі насоса. Пара оливи з насоса неминуче потрапляють на зовнішню поверхню внутрішньої сфери пастки, у яку залитий зріджений азот, і намерзають на ній.

Вакуумний олов'яний затвор 11 необхідний для від'єднання експериментального приладу від вакуумної системи при необхідності вимкнення її на тривалий час (ніч, вихідні і т.д.). Затвор дозволяє протягом тривалого часу зберігати у лампі вакуум $\sim 10^{-5}$ Па без роботи насосів. Для цього металевий ковпачок затвора 10, наварений на рухомий шток з магнітним осердям, з допомогою магнітної котушки, яка зовні насаджується

на трубку затвора, опускається у попередньо розплавлене олово у коваровій скляночці затвора 11.

В атмосфері залишкових газів відсутні хімічно активні компоненти. Мас-спектрометричне дослідження залишкових газів в приладі показало, що в складі газів при тиску $P \sim 10^{-7}$ Па основним є гелій (масове число $M = 4$), аргон ($M = 40$ і $M = 20$) і легкі вуглеводні ($M = 16, 15, 14, 13, 12$). Типовий мас-спектр залишкових газів в приладі при $P \sim 10^{-6}$Па наведено на рис.2.9. Крім того в газовій атмосфері присутні у невеликих кількостях водень (M = 2), азот і CO(M = 28, 14, 12), двоокис вуглецю (M = 44). Важкі вуглеводні з масовими числами $M \sim 28, 44, 78$ в спектрах газів не виявлені. Для розшифрування масових чисел, використовувались результати, наведені у роботі [124,125]

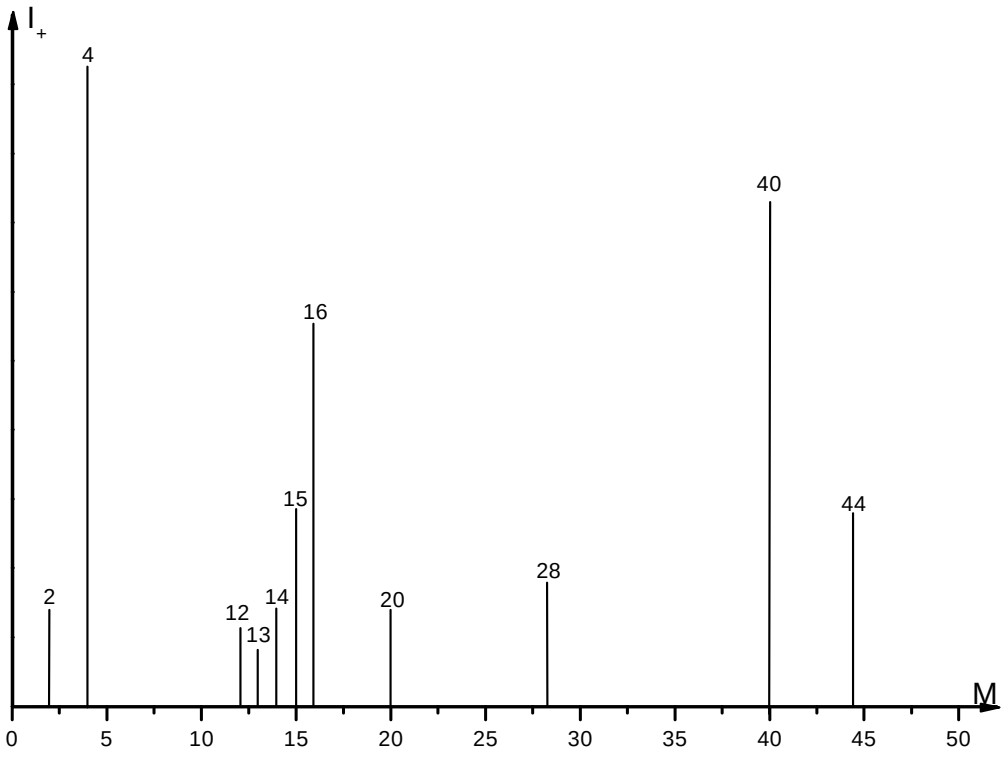


Рис.2.9 Гістограма типового мас-спектра залишкових газів в експериментальному скляному приладі при тиску залишкових газів $P \sim 10^{-6}$ Па. (M – масове число)

2.3 Приготування об’єктів дослідження

Нанесення плівок проводили у відпаяному приладі після довготривалого тренування випарників та інших деталей, що нагрівались в робочих режимах при тиску залишкових газів не вищому за $P = 3\times10^{-7}$ Па. Це забезпечувало достатньо високу чистоту отриманих зразків. Під час нанесення з метою запобігання утворенню великих кристалітних зростків матеріали наносили на охолоджені до $T = 78$ К підкладки, причому швидкість конденсації металу не перевищувала $v = 0{,}01$ - $0{,}02$ нм/с.

Оскільки в роботі досліджували плівки відносно легкоплавких металів для термічної стабілізації плівок використовували низькотемпературний відпал при температурах $T = 300$ К або $T = 370$ К протягом 1 години. Під час відпалу опір плівок необоротно зменшувався протягом перших 15-20 хвилин, а потім стабілізувався. Плівки різної товщини отримували шляхом послідовного додаткового напорошення матеріалу, попередньо зафіксувавши зсув резонансної частоти кварцового резонатора.

У роботі досліджувались як свіжонанесені, так і термостабілізовані при згаданих вище температурах плівки. Для одержання достовірної інформації про властивості плівок важливо було забезпечити стабільність параметрів плівок впродовж проведення вимірювання їхніх електрофізичних параметрів.

Свіжонанесені плівки міді та золота при температурі підкладки $T = 78$ К зберігають початкову величину опору протягом тривалого часу (зменшення опору не перевищує 3-5 % протягом 5-6 годин спостереження).

При дослідженні електричних властивостей свіжонанесених плівок слід пам’ятати, що вимірювання треба проводити дуже акуратно з використанням низькоенергетичних режимів виміру, оскільки електричний струм, який протікає через плівку у процесі вимірювання, може здійснювати її відпал. Тому всі дослідження електрофізичних властивостей свіжонесених плівок здійснювали, зазвичай, з використанням схеми почергової комутації різних

плівок з метою уникнення тривалого протікання струму від вимірювального приладу через плівку.

Оскільки в роботі препарування плівок проводили в режимі «замороженої конденсації» (quench condensed), який полягає в осадженні плівки з малою швидкістю нанесення на сильно охолоджену підкладку, то і режим подальшої стабілізації структури і властивостей плівок повинен ретельно контролюватись. З літератури [126] відомо, що термостабілізація повинна проводитись таким чином, щоб не проходило утворення кристалічних зростків та злиття кристалітів. Бажаним режимом термостабілізації є повільний прогрів при температурах не вищих за $0{,}3T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ – температура плавлення). Для міді і золота ця температура не вища за 300 К, для металів з вищими температурами плавлення низькотемпературна термостабілізація звичайно проводиться при температурі не вищій за 370 К. Зауважимо, що згадані величини температур достатньо критичні, бо з літератури відомо [69], що швидка перебудова плівок срібла із злиттям кристалітів спостерігається при температурі, близькій до кімнатної. Для плівок золота це спостерігається при температурах незначно вищих за 400 К. У діапазоні дещо нижчих температур процес подібної перебудови сповільнений і тому при термостабілізації плівок при таких температурах стан системи залежить від часу прогріву і є не завжди достатньо контрольованим.

Тому термостабілізація плівок золота, міді і марганцю, досліджених у роботі, проводилась при $T = 300$ К, а плівок паладію – при 370 К. Використання таких режимів термостабілізації проводилося згідно з даними роботи [127,128], у якій на основі досліджень поверхні плівок Au in sity методом STM показано, що нагрів плівки від $T_1 = 78$ К до $T_2 = 300$ К не призводить до змін розмірів і форми поверхні кристалітів.

При проведенні структурних досліджень особливості приготування зразків наступні. Для трансмісійних електронно-мікроскопічного та електронографічного досліджень плівки наносили на скляні підкладки,

покриті тонкими полікристалічними плівками хлористого натрію, створеного шляхом термічного випаровування NaCl у вакуумі або на плоскопаралельні сколені пластини монокристалів хлористого натрію (товщина пластин 0,3-0,5 мм). Час термостабілізації плівок у цьому випадку складав близько півтори години, бо для охолодження і прогріву підкладок необхідний більш довготривалий проміжок часу. Дана методика використовується для електронно-мікроскопічного та електронографічного дослідження структури плівок з масовою товщиною, більшою за 15-20 нм, оскільки при товщинах, менших 15-20 нм спостерігається механічне руйнування зразків при розчинені у воді підкладки NaCl.

З метою дослідження ступеня заповненості підкладки плівкою металу та її структури в області товщин, менших за 10-15 нм, необхідно використовувати додаткові аморфні підшари для запобігання руйнування плівки металу в процесі підготовки до електронно-мікроскопічного дослідження. У якості таких аморфних підшарів використовували плівки вуглецю. Отримані аморфні підшари вуглецю товщиною 20-25 нм є ефективними для дослідження ступеня заповненості підкладки плівками металів різної товщини та для електронографічних досліджень, оскільки, як видно з рис.2.10, такі підшари є повністю прозорими для електронного пучка.

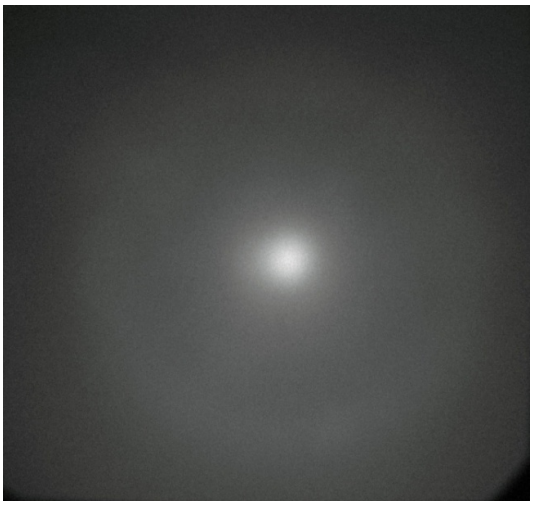


Рис.2.10 Електронограма аморфних шарів вуглецю.

Плівки, нанесенні на поверхню свіжосколеного монокристалу NaCl, виймали з приладу і знімали з підкладки шляхом розчинення хлористого натрію в дистильованій воді. Вільний від підкладки шар металу підхоплювали на мідну сітку і проводили дослідження в електронографі або в електронному мікроскопі на просвіт.

2.4 Дослідження структури тонких плівок металів

Для дослідження структури плівок металів на просвіт використовували електронограф ЭГ-100М та електронні мікроскопи УЕМВ-100К і ПЕМ100-01 (енергія пучка електронів становила 50 - 100 кеВ).

Аналіз електронограм досліджуваних плівок здійснювали з використанням наступної методики. Постійну приладу С визначали за допомогою еталонного зразка – нікелевої фольги з відомими міжплощинними відстанями. Обробка отриманих електронограм полягала у вимірюванні діаметрів кілець у двох взаємно перпендикулярних напрямках, розрахунку міжплощинних відстаней (d_{hkl}) та параметрів ґратки (a_{hkl}, c) з точністю, не гіршою за 0,001 нм, за допомогою відомих співвідношень для кристалів кубічної ґратки (2.6) [125,129]:

$$d_{hkl} = \frac{D^0_{hkl} d^0_{hkl}}{D_{hkl}}, \tag{2.5}$$

$$a_{hkl} = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \tag{2.6}$$

де: d^0_{hkl} – міжплощинні відстані для плівки еталона, D_{hkl} і D^0_{hkl} – діаметри дифракційних кілець невідомого та еталонного зразків, h, k, l – індекси Міллера. Для розшифрування отриманих електронограм використовували відомі табличні дані [129] про величину міжплощинних відстаней та відносну інтенсивність ліній на дифрактограмах для масивних зразків. При цьому здійснювали порівняння структурного типу конденсату з будовою кристалічної ґратки масивного металу.

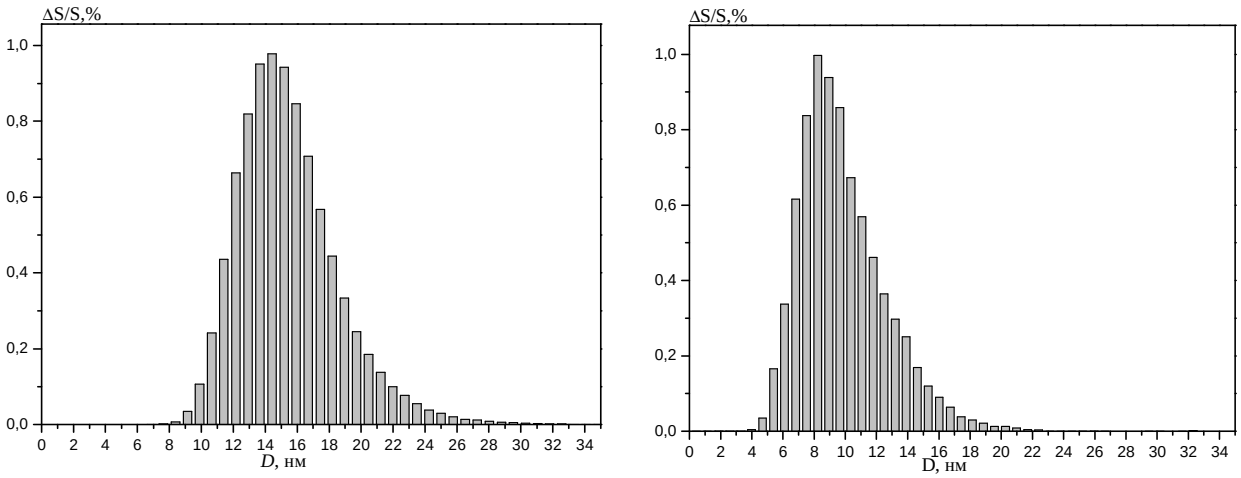
Методи, описані в [129-134], дали змогу провести визначення середніх лінійних розмірів кристалітів. Мікрофотографії плівок отримували в

електронному мікроскопі при збільшеннях в 50000-100000 разів. Аналіз цих мікрофотографій дає змогу провести достатньо надійну оцінку середніх розмірів кристалітів у плівках невеликої товщини (порядку одного шару кристалітів). Визначення середніх розмірів кристалітів проводили шляхом підрахунку їхньої кількості (при потребі підвищували контраст зображення або збільшували його в 5-10 разів). Для розрахунку середніх розмірів зерен використовували пряму та непряму методики.

При використанні першої методики підраховували відносну кількість частинок в залежності від їхніх лінійних розмірів серед загальної кількості частинок. Підрахунок проводили з допомогою лінійних шаблонів вздовж певних напрямків. В результаті таких обчислень отримували залежності відсоткової кількості $\Delta n/n$, % кристалітів певних розмірів від їхнього діаметру D. При використанні другої методики розраховували середню площу підкладки, що закривається кристалітом. Обробку мікрофотографій плівок здійснили з допомогою спеціальних програмних пакетів *Image-Pro Plus*. Підрахунок кількості кристалітів на ділянці з відомою площею проводили за контрастними границями. Результати підрахунку перераховували в залежності $\Delta S/S$, % від D, що показують яка частина площі підкладки зайнята кристалітами даних розмірів, і будували відповідні гістограми. Типові залежності $\Delta S/S = \Delta S/S(D)$ для плівок золота нанесених на чисту поверхню вуглецю рис.2.11*а* та нанесених на поверхню вуглецю, попередньо покриту підшаром германію рис.2.11*б*. Порівняння таких кривих для плівок різних матеріалів дозволило здійснити оцінку середніх лінійних розмірів кристалітів D у площині плівки, паралельній підкладці.

Зауважимо, що для плівок великої товщини використання описаної методики не завжди дає правильні результати, оскільки плівка може складатись з декількох шарів кристалітів. У такому випадку доцільніше використати непрямі методи визначення розмірів кристалітів. Одним з них є метод мікродифракційних картин, отриманих від областей суцільної плівки, обмежених селекторними діафрагмами [132]. Інформацію про розміри

ділянок когерентного розсіювання електронів, які для плівок фактично є середніми лінійними розмірами кристалітів, можна отримати з аналізу мікродифракційних картин.



а) *б*)

Рис.2.11 Залежності часток площі підкладки, зайнятої кристалітами даних розмірів (Δ*S*/*S*, %), від лінійних розмірів зерен *D*, розраховані для плівок Au, осаджених: (а) на поверхню вуглецю при $T = 78$ К та (б) на поверхню вуглецю, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 3 нм.

З допомогою вивчення розподілу інтенсивності вздовж окремих кільцевих рефлексів або за допомогою підрахунку кількості плям на кільцевих рефлексах можна оцінити розміри цих областей. У першому випадку ширина та форма кільцевих рефлексів зумовлена впливом геометричних та фізичних факторів. Однак для визначення розмірів кристалітів необхідно виміряти істинну ширину дифракційного рефлексу *b*, виключивши при цьому вплив геометричного фактору (рис.2.12). З цією метою роблять знімок еталонного зразка. У випадку, якщо розширення дифракційного рефлексу від полікристалічної плівки зумовлене лише розмірами кристалітів, то усереднений лінійний розмір кристаліта можна знайти з наступного співвідношення:

$$D = \frac{l}{b\cos\varphi}, \qquad (2.7)$$

де l – довжина електронної хвилі, b – півширина дифракційного рефлексу, φ – кут між напрямом поширення дифрагованих променів і нормаллю до площини мікрофотографії. Після калібрування даного співвідношення по еталону отримаємо:

$$D_x = D_{em} \frac{b_{em}}{b_x}, \tag{2.8}$$

де b_{em} та D_{em} – півширина дифракційного рефлексу та середній лінійний розмір кристаліта еталонного зразка.

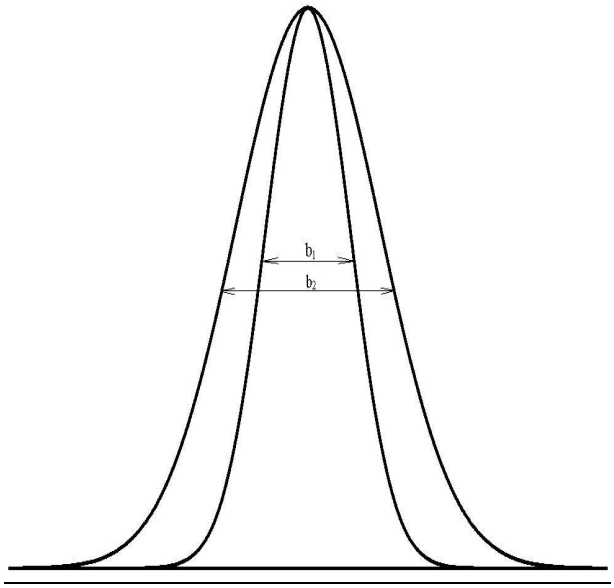


Рис.2.12 Визначення півширин b_1 та b_2 профілів дифракційних рефлексів.

В другому випадку кількість рефлексів N_{hkl} на кільці hkl залежить від середнього об'єму кристаліта V_0 , що відбиває пучок електронів, його площі S та товщини δ ділянки, яка формує мікродифракційну картину:

$$N_{hkl} = \frac{\gamma P S \delta}{2V_0}, \tag{2.9}$$

де δ – кут мікродифракції, P – фактор повторюваності площини hkl. Для утворення мікродифракційної картини використовувалась селектор-діафрагму діаметром 20 мкм, що дозволяє отримувати дифракційні картини від ділянок з лінійними розмірами порядку декількох мікрометрів.

2.5. AFM та СТМ дослідження.

Методика отримання плівкових зразків для проведення досліджень топології поверхні за допомогою АСМ та СТМ була аналогічною методиці, яка використовувалась при дослідженні електрофізичних властивостей.

Морфологія поверхні тонких та надтонких металічних плівок на різних підкладках досліджували на скануючому тунельному мікроскопі з діаметром голки 10 нм у лабораторії атомно-силової мікроскопії науково-навчального центру “Фрактал” Львівського національного університету імені Івана Франка.

Принцип роботи СТМ заснований на явищі тунелювання електронів через вузький потенційний бар'єр між голкою і плівкою у зовнішньому електричному полі. У СТМ голка підводиться до поверхні плівки на відстань в кілька ангстрем. При цьому утворюється тунельно-прозорий потенційний бар'єр, величина якого визначається, в основному, значеннями роботи виходу електронів з матеріалу голки і плівки. Висока роздільна здатність СТМ визначається експоненційною залежністю тунельного струму від відстані до поверхні. При правильній підготовці голки на її кінчику з великою ймовірністю знаходиться або одиночний виступаючий атом, або невеликий кластер атомів, який локалізує його на розмірах набагато менших, ніж характерний радіус кривизни вістря. При цьому тунельний струм протікає між поверхневими атомами плівки та атомами голки. Атом, який виступає над поверхнею голки, знаходиться ближче до поверхні плівки на відстань, рівну величині періоду кристалічної ґратки. Оскільки залежність тунельного струму від відстані експоненційна, то струм у цьому випадку тече, в основному, між поверхнею плівки і виступаючим атомом на кінчику голки. Працюючи в режимі сталої відстані ($d = \text{const}$) або сталого потенціалу ($\varphi = \text{const}$) керуючий сигнал повністю відтворює профіль поверхні під час сканування.

Результати дослідження морфології поверхні металевих плівок методом скануючої тунельної електронної мікроскопії дозволили зробити оцінку середніх лінійних розмірів кристалітів *D*. Результати оцінки середніх лінійних розмірів кристалітів *D*, здійснені з СТМ досліджень, аналізу мікрофотографій та по розширенню ліній на електронограмах добре узгоджуються між собою.

Зображення з АСМ також отримували у лабораторії атомно-силової мікроскопії науково-навчального центру “Фрактал” Львівського національного університету імені Івана Франка. Дослідження проводились в контактному режимі та режимі періодичного контакту з частотою стрічкової розгортки 0,5-2 Гц.

АСМ дозволяє отримувати тривимірні зображення топографічних поверхонь твердих тіл з латеральним розміром, порівнянним з растровою електронною мікроскопією, яке, володіючи більшою рельєфною (вертикальною) чутливістю, дозволяє візуалізувати тонкі деталі морфоструктури у однорідних за складом твердих тілах. Усі зображення поверхні були отримані в кімнатних умовах. Зйомки проводилися як при постійній висоті, так і при постійній силі взаємодії зонд-підкладка в контактному (рівень сил ~ 10^{-9} Н) режимі. З метою отримання точних метричних даних у площині XY і по висоті здійснювалося калібрування масштабів зображення за допомогою сертифікованих тестових зразків. АСМ дослідження використовували з метою співставлення масової товщини з геометричними розмірами металевих плівок. Для цього на зразку робиться подряпина, котра б не пошкодила поверхню підкладки, але б зняла плівку, після чого вимірюють відстань від поверхні підкладки до поверхні досліджуваної плівки. Як приклад, на рис.2.13. показано 3D – зображення сходинки між підкладкою та плівкою, отримане в атомно-силовому мікроскопі.

Оскільки обидві області характеризуються деякою неоднорідністю та шорсткістю поверхні, то пряме вимірювання товщини навіть на обробленому

зображенні є неможливим. Для правильної оцінки товщини у такому випадку нами використано гістограму по висоті (рис.2.14). В такій гістограмі по осі *x* відкладається висота *h*, а по осі *y* – кількість точок АСМ зображення, що знаходяться на даній висоті. Таким чином отримується гістограму з двома максимумами, кожен з яких відповідає своїй області: лівий – підкладці, правий – плівці. Відстань між положеннями цих максимумів є ніщо інше, як шукана геометрична товщина шару металу на підкладці.

Зауважимо, що при порівнянні величини масової товщини, отриманої методом п'єзокварцевого вібратора, та геометричних розмірів, отриманих за допомогою АСМ, отримали похибку не більшу за 5%.

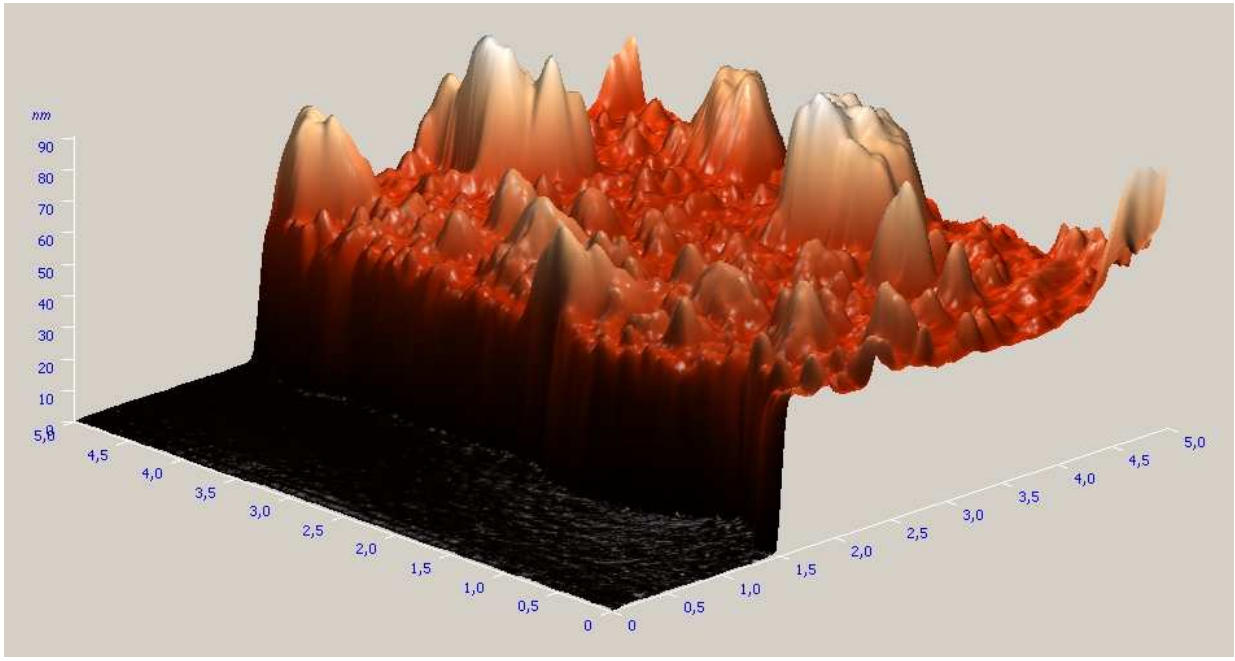


Рис.2.13 3D зображення поверхні плівки паладію (масовою товщиною *d* = 42 нм), осадженої на чисте скло.

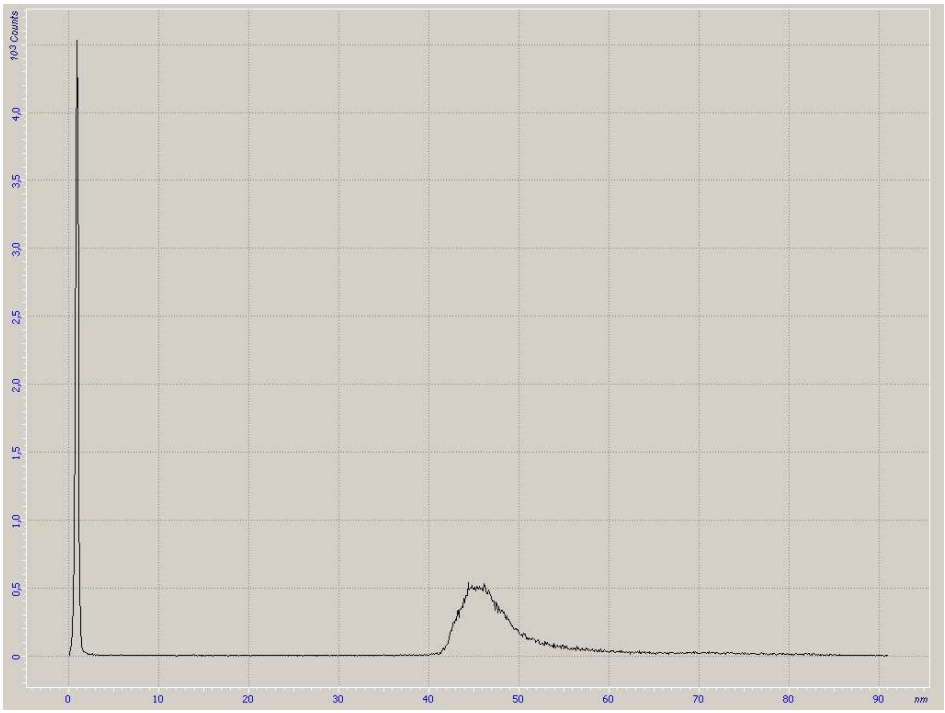


Рис. 2.14. Гістограма розподілу по висоті точок зображення для межі переходу плівка-підкладка.

2.6 Методика вимірювання електричних параметрів плівок.

Для вимірювання опору плівок використовували двозондову (прилад Щ-301, або В7-34А) та чотиризондову (В7-34А) схему вимірювань. Виміри проводили в дискретному (плівки різної товщини отримували послідовним додатковим напиленням металу на підкладку) та неперервному режимі. У випадку неперервного нанесення металу результати вимірювань реєструвались комп'ютером через паралельний порт (ЛПТ), під'єднаний до цифрового виходу приладу В7-34А. Через димультиплексор здійснювалась синхронізація сигналу цифрового виходу В7-34А з ЛПТ. Вимірювання електропровідності декількох зразків одночасно (опір системи комутування реле в закритому стані $R > 10^6$ Ом) здійснювали за допомогою комутатора. Дана методика, шляхом послідовного комутування плівок, нанесених на підшар різної товщини, у вимірювальну схему, дала можливість дослідити вплив підшару сурфактанту на провідність металевих плівок на початкових стадіях їх зародження. Оптимальною частотою комутації зразків є частота

1 Гц. Мінімальна частота запису даних у випадку комутації трьох плівок становила 0,4 Гц і обмежувалась часом спрацювання герконів. Максимальне значення частоти запису даних 20 Гц.

Для дослідження залежності електропровідності плівок металів від температури у діапазоні 78-370 К розроблено спеціальну конструкцію тримача підкладок (рис.2.15.) До дна скляного відростку впаювали два молібденові стрижні ∅ 3.5 мм до яких прикріпляли підкладку спеціальними пружними танталовими тримачами. Мінімальну температуру підкладки (78 К) отримували шляхом заливання зрідженого азоту у скляний відросток, молібденові вводи відігравали роль холодопроводу.

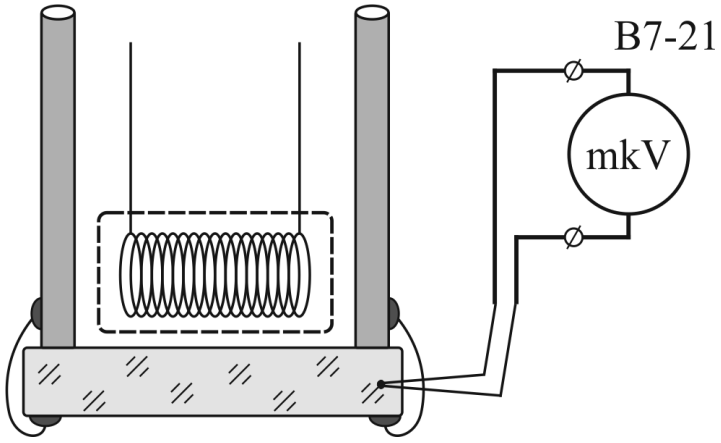


Рис. 2.15 Схема тримача підкладок для дослідження ТКО плівок

Нагрівання підкладки здійснювали за допомогою вольфрамової спіралі з рефлектором, контролюючи температуру мідь-константановою термопарою.

Висновки до розділу 2

1. Використання в роботі удосконалених та розроблених методик нанесення тонких плівок Cu, Au, Mn, Pd в умовах надвисокого вакууму гарантують належну чистоту досліджуваних зразків та відсутність в них забруднень (за рахунок впливу газового середовища та за рахунок дифузії домішок з підкладки) протягом всього часу проведеня експерименту.

2. Методики трансмісійних електронної мікроскопії та електронографії, АСМ та СТМ дослідження дозволяють здійснювати надійний контроль структури та геометричної товщини досліджуваних зразків плівок металів.

3. Автоматизація експерименту дала змогу дослідити закономірності перенесення заряду в тонких металевих плівках.

4. Точність визначення розмірних залежностей питомого опору (2-3 %), дозволяє забезпечити надійне порівняння отриманих експериментальних даних з результатами розрахунків, проведених з допомогою виразів відповідних теорій.

РОЗДІЛ 3
ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ ЗАРОДЖЕННЯ І РОСТУ ПЛІВОК НА МЕХАНІЗМИ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛІВКАХ МЕТАЛІВ

Кінетичні коефіцієнти плівок золота, міді, паладію та марганцю, осаджених на чисті діелектричні підкладки та підкладки, попередньо покриті підшарами германію, сурми, кремнію або алюмінію, проявляють залежність від товщини шару. Необхідність проведення структурних досліджень плівок була зумовлена тим, що такі зміни електричних параметрів плівок можуть відбуватись за рахунок прояву різних факторів. Зокрема, їхня поява може бути викликана впливом додаткового поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму відсутнього в масивних кристалах, структурними перетвореннями в плівці при зміні її товщини, появою нерівноважних та домішкових фаз та іншими факторами. Для вияснення можливості прояву згаданих явищ були здійснені структурні дослідження, при проведені яких основна увага зверталась на вияснення таких питань:

1. Встановлення відповідності структури конденсованої плівки будові кристалічної ґратки масивного металу.
2. Визначення середніх лінійних розмірів кристалітів D у плівках різної товщини в площині, паралельній підкладці.
3. Перевірка суцільності та однорідності плівок.
4. Встановлення діапазону товщин, при яких реалізується металевий (омічний) характер електропровідності у плівці металу.
5. Визначення величин, що характеризують основні параметри макроскопічних неоднорідностей поверхні плівки та її товщини.

Інформація про структуру досліджуваних плівок металів необхідна для з’ясування можливостей використання модельних підходів стосовно явищ перенесення заряду в електричносуцільних металевих плівках для

кількісного опису отриманих експериментальних результатів при вимірюванні електропровідності плівок різної товщини.

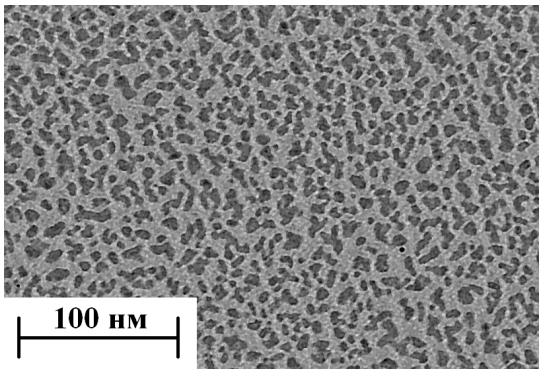
3.1. Структура досліджуваних плівок.

Достовірна інформація про структуру плівок отримана в результаті здійснення комплексних електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень, виконаних з використанням стандартних методик, детально описаних [129-134].

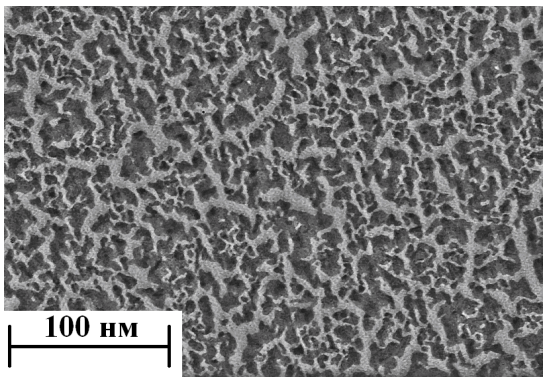
Формування плівки металу на поверхні діелектричної підкладки розпочинається із появи окремих зародків кристалізації, які фізично не пов’язані між собою і лише, починаючи з деякої критичної товщини d_c (percolation threshold – поріг протікання), виникає перший канал провідності металевого характеру. Суттєвого зменшення цієї критичної товщини можна досягнути з допомогою сумісного використання двох методів зменшення розмірів зародків кристалізації металу, а саме “замороженої конденсації” пари (quench condensed) на охолоджену до низької температури підкладку [117] та попереднього нанесення на підкладку ультратонких підшарів поверхневоактивних матеріалів (сурфактантних підшарів) [135], що запобігають коалесценції зародків кристалізації.

Для ілюстрації сказаного на рис.3.1 зображено мікроструктуру плівок золота, нанесених на чисту аморфну підкладку (плівку вуглецю) на різних етапах їхнього формування. Представлена на рис.3.1 *а* мікрофотографія плівок золота масовою товщиною $d = 2$ нм підтверджує їхню початкову острівцевоподібну морфологію. При масовій товщині $d = 5$ нм спостерігається збільшення розмірів окремих кластерів внаслідок поглинання ними сусідніх кристалітів. У плівці масовою товщиною $d = 8$ нм починає існувати провідний перколяційний кластер. Зауважимо, що металеві кластери великих розмірів складаються з окремих кристалітів розміром D в площині, паралельній підкладці, які фізично контактують між собою, а плівки золота різних товщин є однорідними та полікристалічними, середні лінійні розміри

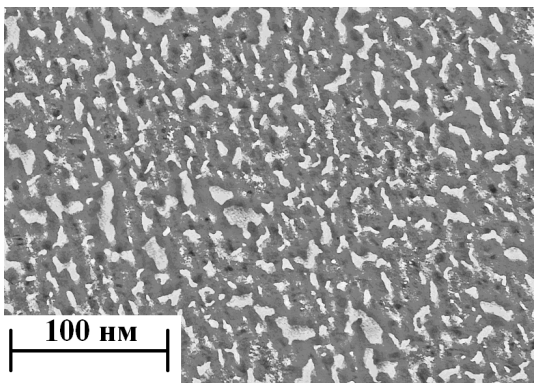
кристалітів в яких монотонно зростають і при товщинах більших за 8 нм досягають насичення і надалі не змінюються із збільшенням товщини плівки. Зауважимо, що наведена у підписах до рис.3.1 величина p має сенс ступеня покриття поверхні частинками металу.



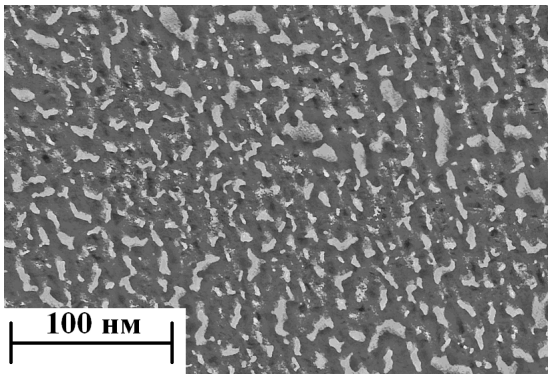
а) d = 2 нм, p = 0,35, D = 4 нм



б) d = 5 нм, p = 0,65, D = 10 нм



в) d = 8 нм, p = 0,69, D = 13 нм

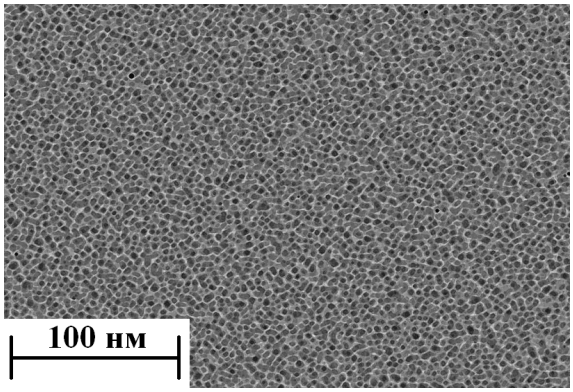


в) d = 10 нм, p = 0,74, D = 13 нм

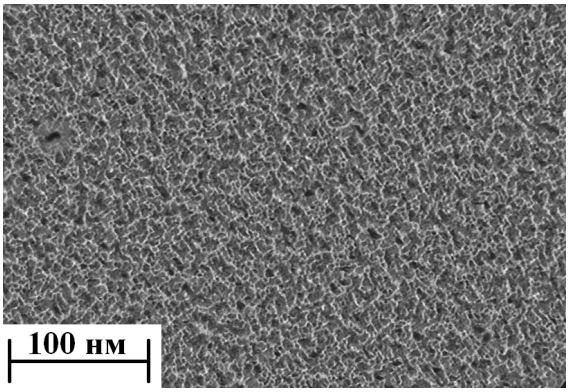
Рис.3.1. Мікроструктура плівок золота різних масових товщин, нанесених на аморфну поверхню плівки вуглецю.

На рис.3.2 зображено мікроструктуру плівок золота, нанесених на поверхню плівки вуглецю, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною d = 2 нм. У цьому випадку плівки також є однорідними та полікристалічними з лінійними розмірами кристалітів меншими, ніж у аналогічних плівках, нанесених на чисту поверхню плівки вуглецю. Зауважимо, що у плівках золота, нанесених на підшари германію, ступінь наповненості p є значно вищим у порівнянні з аналогічними плівками, осадженими на чисту аморфну вуглецеву підкладку. Зокрема у плівці золота

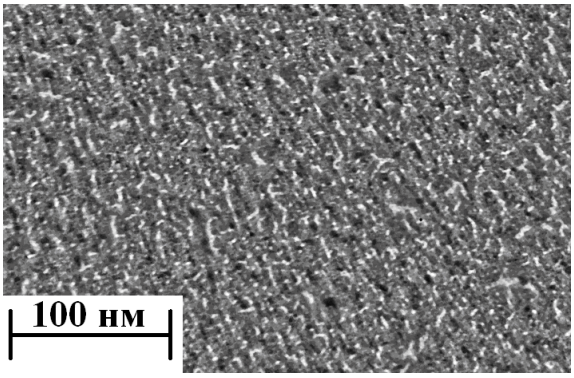
масовою товщиною 2 нм, осадженої на чисту поверхню вуглецю, $p = 0{,}35$, а для аналогічної плівки на підшарі германію масовою товщиною 2 нм, $p = 0{,}71$. У результаті можна стверджувати, що при наявності підшару германію на початковій стадії росту плівки золота виникає більше число центрів зародкоутворення плівки на поверхні підкладки в порівнянні з формуванням плівки на чистій поверхні плівки вуглецю. Це сприяє більш рівномірному заповненню поверхні підкладки плівкою металу та пошаровому формуванню і росту металевої плівки.



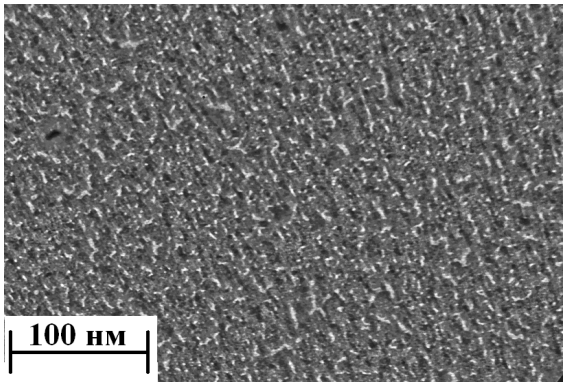
а) d = 2 нм p = 0,71, D = 3 нм



б) d = 5 нм p = 0,76, D = 7,5 нм



в) d = 8 нм p = 0,8, D = 7,5 нм

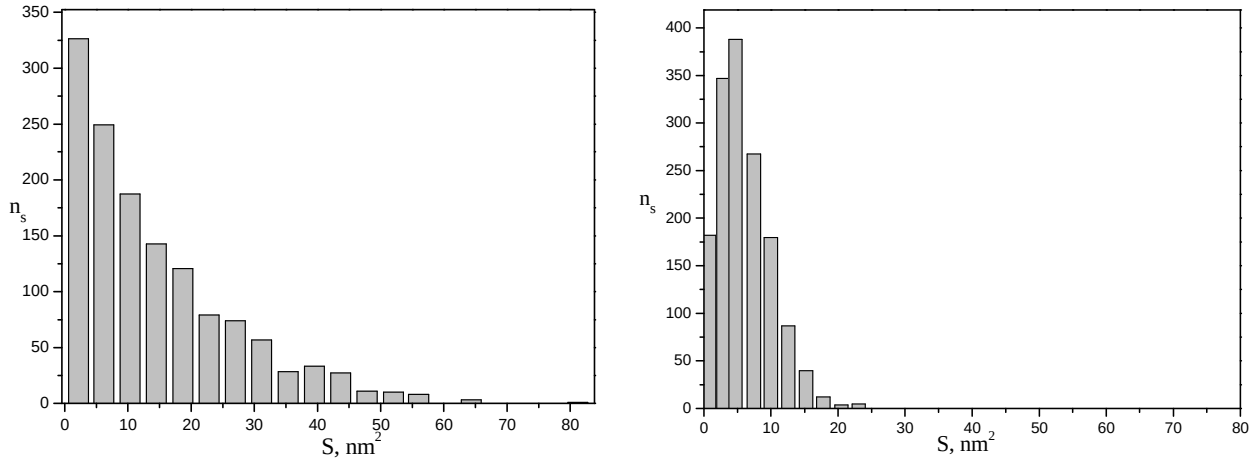


в) d = 10 нм p = 0,82, D = 7,5 нм

Рис.3.2. Мікроструктура плівок золота різних масових товщин, нанесених на поверхню вуглецю, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 2 нм.

Аналіз мікрофотографій плівок золота, нанесених на чисту аморфну поверхню вуглецю та на поверхню вуглецю, попередньо покриту підшаром германію (рис.3.1 та 3.2), дозволив здійснити оцінку розподілу кількості

кластерів від їхньої площі в процесі збільшення товщини плівки. Гістограма розподілу кількості кластерів від їхньої площі в площині, паралельній підкладці, для плівок золота масовою товщиною d = 2 нм подано на рис.3.3. Отримані залежності є монотонно спадними функціями від площі кластера, проте для плівок золота, нанесених на підшар германію, спостерігається більш сильний характер зміни.



а) *б*)

Рис.3.3. Розподіл кількості кластерів від їхньої площі в площині, паралельній підкладці, для плівок золота масовою товщиною d = 2 нм, нанесених на аморфну поверхню вуглецю (а) та поверхню плівки вуглецю, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 2 нм.

Фізика такої поведінки може бути описана в рамках перколяційної моделі формування острівцевої плівки на поверхні підкладки, згідно з якою залежність $n_s = n_s(S)$ апроксимується деякою універсальною функцією $n_s \sim s^{-\tau}$ [24]. У логарифмічному масштабі (рис.3.4) здійснено оцінку перколяційних коефіцієнтів. Показник степеня τ є універсальним та незалежним ні від типу ґратки, ні від типу моделі, а лише від просторової розмірності вибраної системи (2D або 3D). При пошаровому рості плівки величина показника степеня τ знаходиться в діапазоні 2-2,1, а $\tau > 2{,}1$ вказує на тривимірний ріст металевого шару. В результаті чисельне значення коефіцієнта τ для плівок золота, осаджених на чисту аморфну поверхню плівки вуглецю, становить $\tau = 2{,}09$, а для аналогічних плівок, осаджених на підшар германію масовою

товщиною 2 нм – τ = 2,01. Отримані значення добре узгоджуються з теоретичними передбаченнями [13] і відповідають пошаровому (2D режиму) росту плівок. Менше значення величини τ у випадку плівок золота, осаджених на підшар германію, свідчить про більш чітко виражений переважаючий 2D режиму росту в порівнянні з аналогічними зразками, вирощеними на чистій поверхні вуглецю. Подібні результати були отримані для плівок золота в досліджуваному діапазоні товщин d = 2 - 10 нм, з яких випливає підтвердження універсальності розподілу кластерів за розмірами (тобто придатність рівняння (1.5) також і у випадку суцільної геометрії плівок).

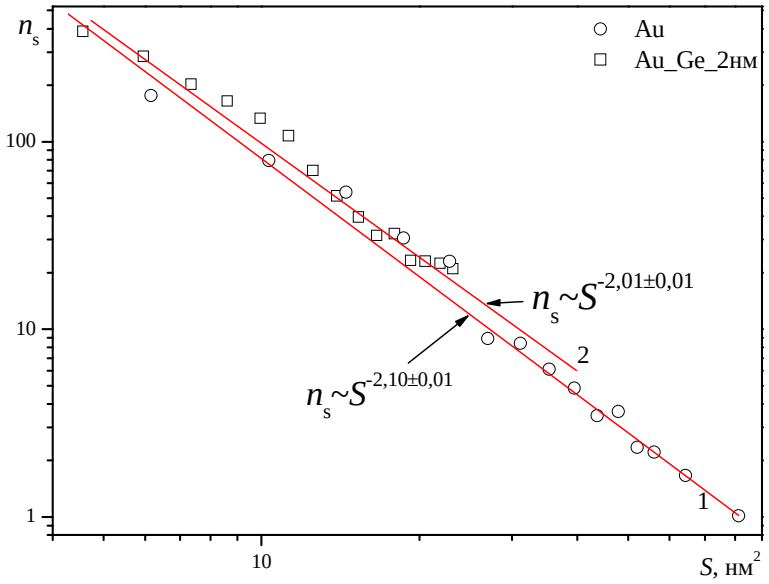
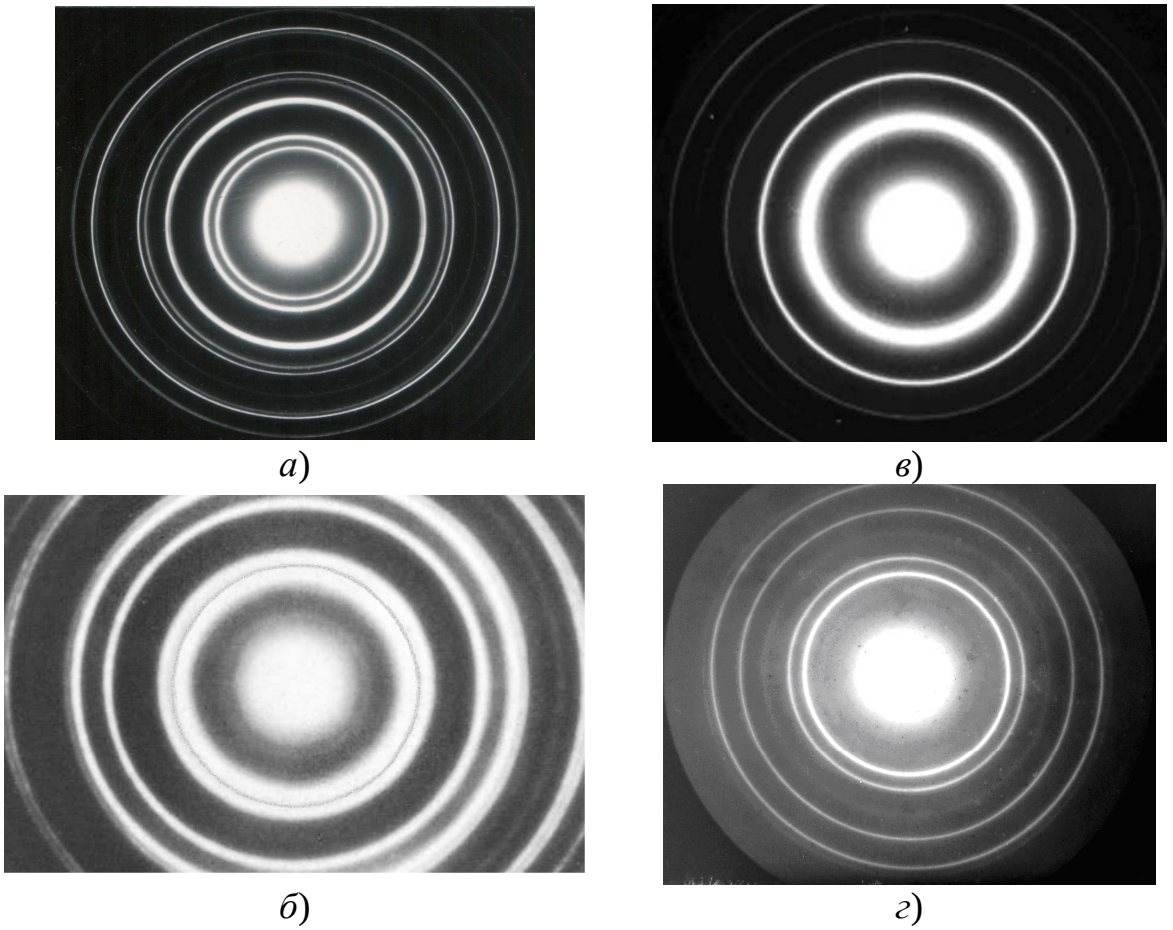


Рис.3.4 Залежність n_s від S у логарифмічному масштабі для плівок золота при 78 К. Крива 1 – плівки осаджені на чисту поверхню плівки вуглецю, крива 2 – плівки осаджені на поверхню плівки вуглецю, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 2 нм.

Дослідження структури поверхні суцільних плівок, отриманих на аморфних підкладках вуглецю, здійснені на растровому електронному мікроскопі (JIOL-220), показали відсутність макродефектів (мікротріщин) в плівках як на поверхні самої плівки, так і в місці її сполучення з контактними площинами. У плівках не виявлено переважної орієнтації кристалітів (текстурування), нерівноважних і домішкових фаз. Це узгоджується з

результатами роботи [136], в якій здійснено ретельне дослідження впливу умов нанесення та термообробки на структуру металевих плівок і встановлено, що нерівноважні фази в плівках, нанесених в умовах надвисокого вакууму, звичайно не виникають, принаймні при масових товщинах, більших за d = 8 нм.

З результатів трансмісійних електронографічних досліджень (рис. 3.5) видно, що плівки, отримані в умовах малої швидкості нанесення матеріалу (до 0,1 нм/с) і термостабілізації при T = 300 К або T = 370 К (на сурфактантні підшари та сколи кристалу хлористого натрію, покритих плівками вуглецю), є однорідними полікристалічними шарами металу, параметри кристалічної ґратки яких співпадають в межах точності експерименту з параметрами ґратки масивного металу [129].



а) *в*) *б*) *г*)

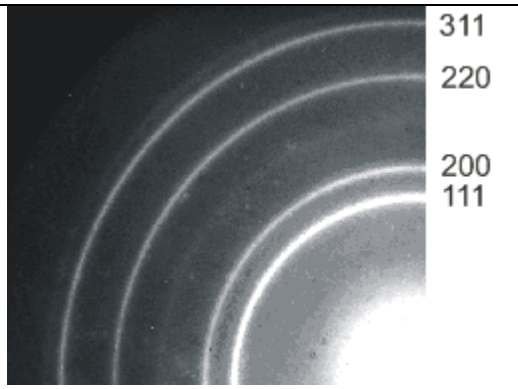
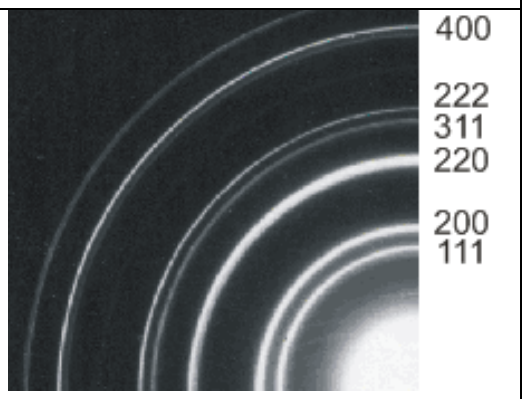
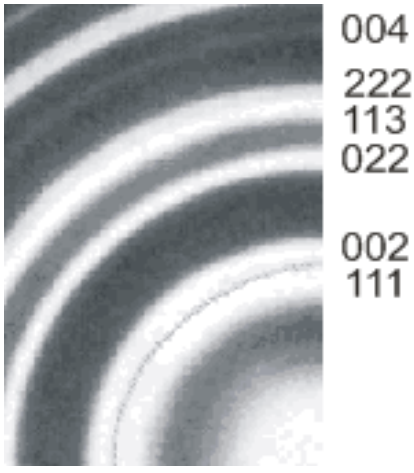
Рис.3.5 Електронограма плівок золота (*а*), паладію (*б*) та марганцю (*в*) товщиною 15 нм та плівок міді (*г*) товщиною 20 нм

Параметри кристалічної ґратки плівок розраховували шляхом порівняння з еталонними електронограмами, отриманими при дослідженні структури нікелевих фольг, з точністю не гіршою за 0,001 нм.

Розрахунок електронограм показує, що вони одержані для матеріалів з кубічними об’ємноцентрованою (марганець) і гранецентрованою (паладій, мідь, золото) ґратками. У табл. 3.1 наведено ідентифікацію ліній на електронограмах відповідних металевих плівок.

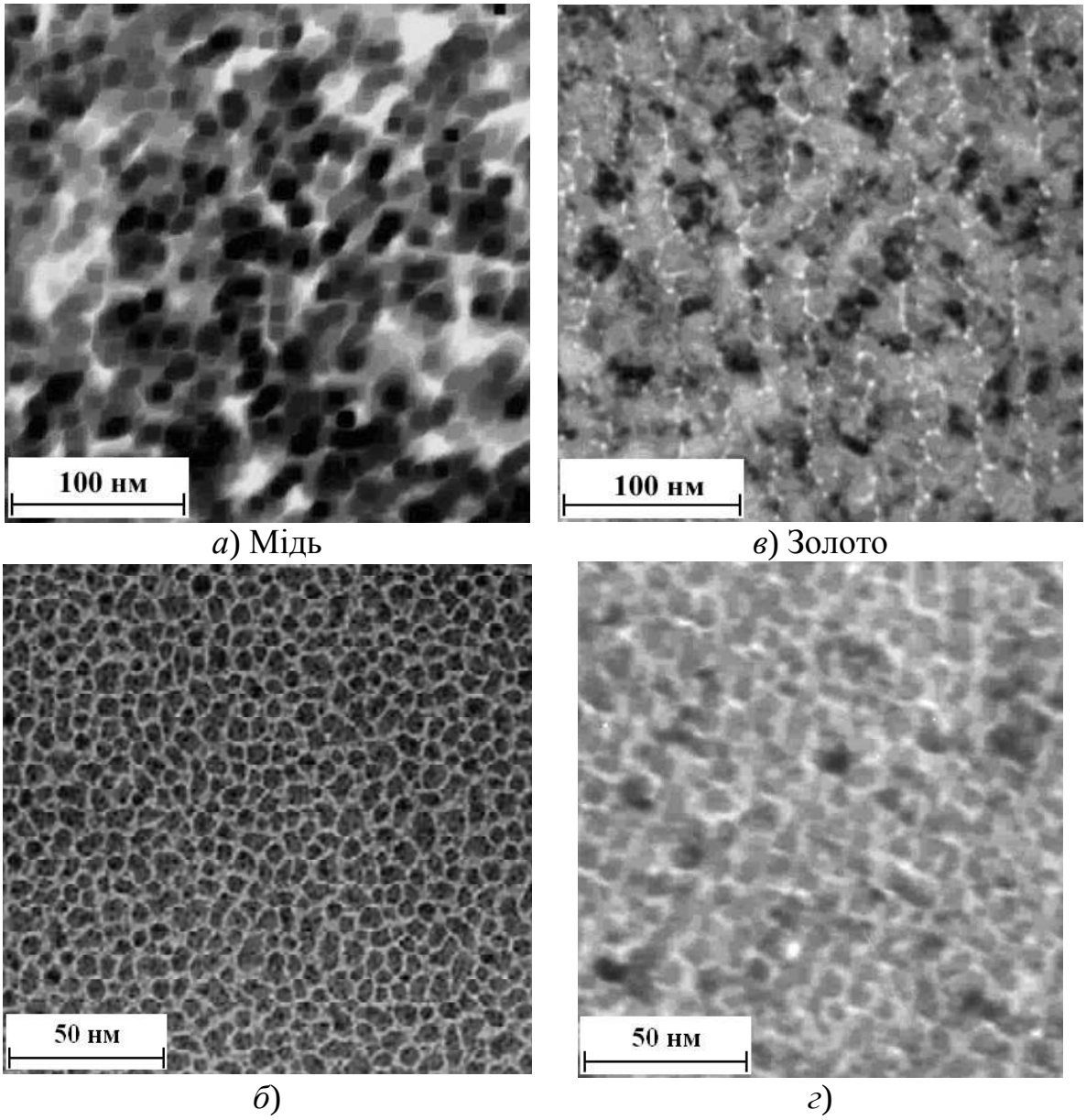
Таблиця 3.1

Ідентифікація ліній електронограм плівкових зразків

Cu	**Au**
	
a = 3,611 Å	a = 4,078 Å
Mn	**Pd**
	
a = 8,890 Å	a = 3,889 Å

Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що плівки металів різної товщини (d > 10-15 нм) є однорідними суцільними шарами металу. Середні лінійні розміри кристалітів D у площині, паралельній підкладці, не

залежать від товщини плівки металу. Значення величин середніх лінійних розмірів кристалітів *D*, отриманих з аналізу електронно-мікроскопічних досліджень та за розширенням ліній на електронограмах, добре узгоджуються між собою. Зокрема аналіз, наведених на рис.3.5 та рис.3.6 електронограм та мікрофотографій плівок міді, золота, паладію та марганцю підтверджує сказані вище міркування.



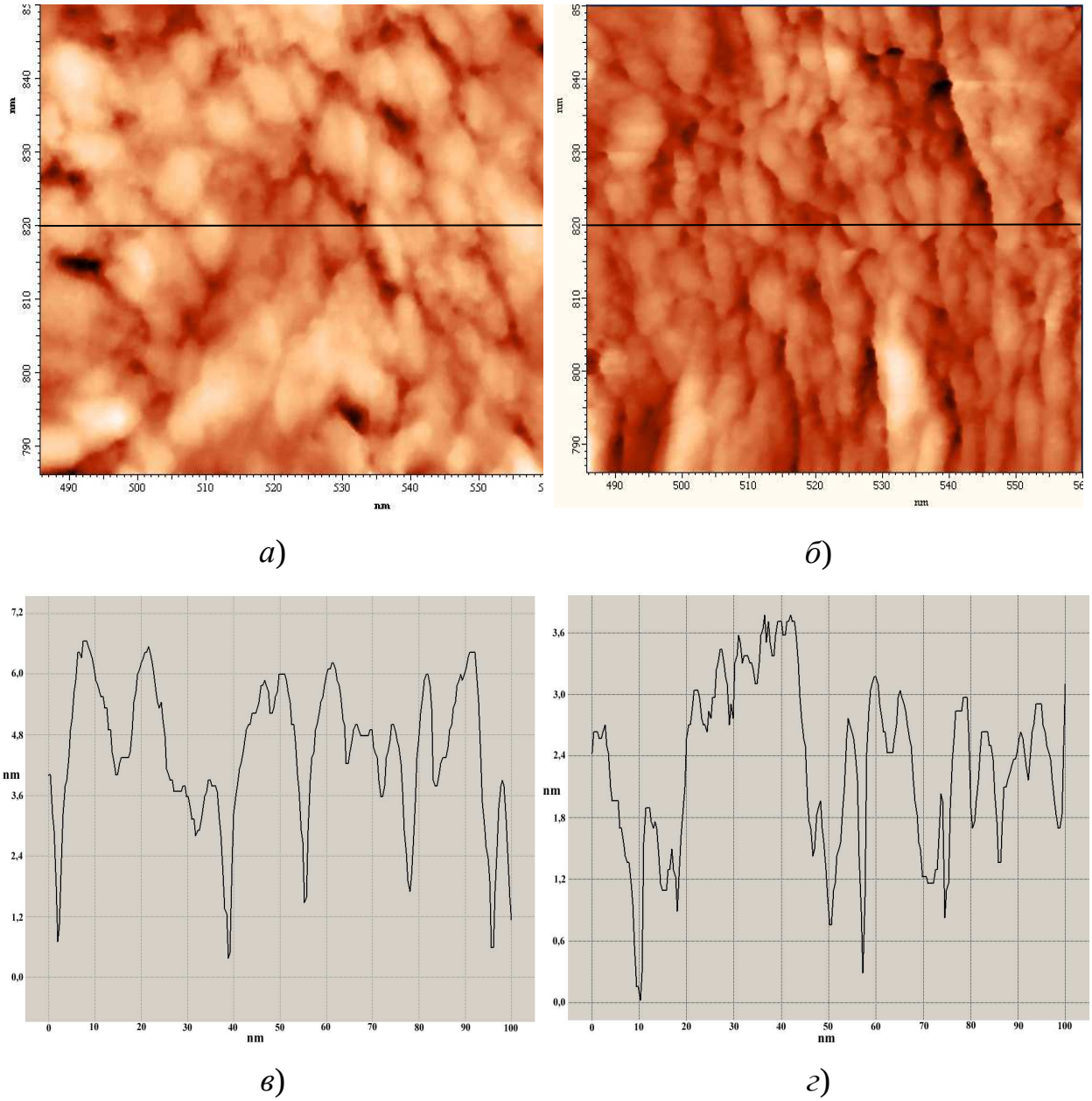
а) Мідь *в*) Золото

б) *г*)

Рис.3.6 Мікроструктура плівок міді (а) товщиною 20 нм та плівок марганцю(*б*), золота (в) і паладію (*г*) відповідно, товщиною *d* = 15 нм.

Дослідження морфології плівок методами СТМ (в режимі ХУ сканування з вимірюванням напруги зворотного зв’язку) та АСМ дозволило

здійснити оцінку середніх розмірів кристалітів та показало існування макроскопічних неоднорідностей на поверхні плівки. На рис.3.7 показані, для прикладу, СТМ зображення поверхні плівок паладію (осаджених на чисте скло та на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм).



а) *б*)

в) *г*)

Рис.3.7 СТМ зображення поверхні плівок паладію (товщиною d = 15 нм), осаджених на чисту поверхню скла – (*а*) та на підшар германію масовою товщиною 2 нм – (*б*). Відповідні профілі поверхонь плівок – (*в*) та (*г*).

На рис.3.8 та рис.3.9 показані 3D зображення поверхонь плівок паладію, осаджених на чисту поверхню скла та на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм відповідно. Середня амплітуда цих

неоднорідностей при товщинах плівок, більших за 7 - 10 нм, не залежала від товщини плівки і корелювала з середніми лінійними розмірами кристалітів за наближеним співвідношенням $h \sim D/2$. Цю закономірність підтверджують також результати АСМ дослідження, результати якого подані на рис. 3.10 та 3.11. Результати отримані з допомогою СТМ досліджень є точнішими за аналогічні результати, отримані з допомогою АСМ досліджень, що пов'язано з особливістю методики вимірювання та функціонування приладів. СТМ дозволяє отримати рельєф поверхні електричносуцільної плівки металу з більшою роздільною здатністю та точністю.

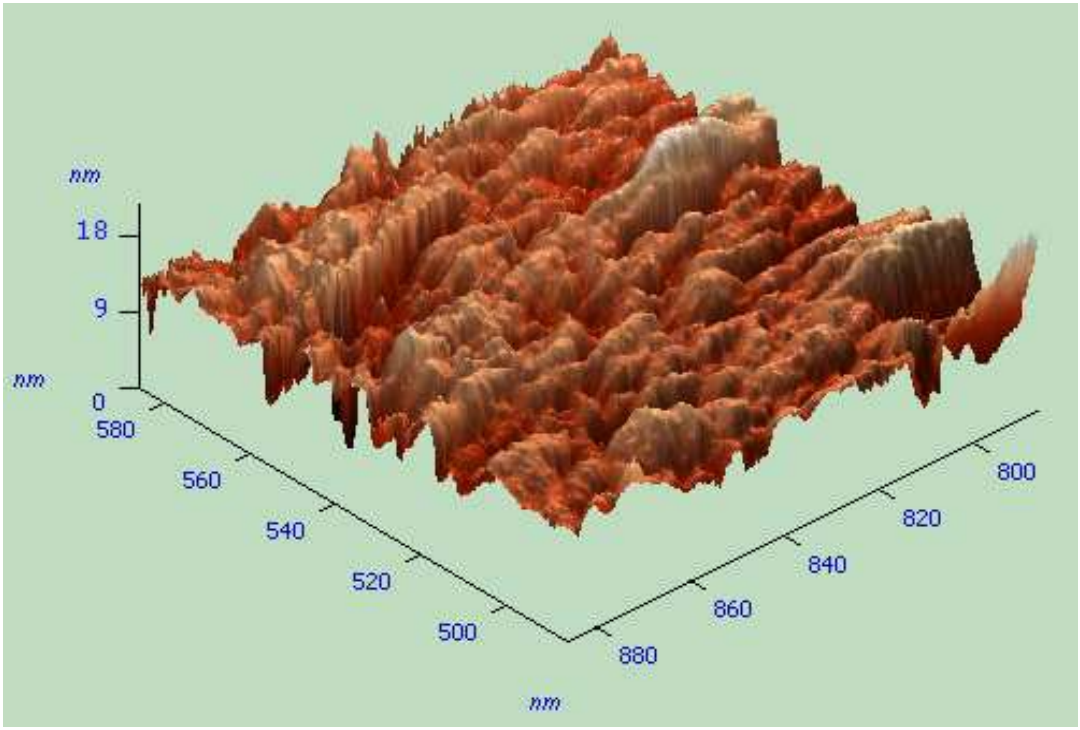


Рис.3.8 3D зображення поверхні плівки паладію (товщиною $d = 15$ нм), осадженої на чисту поверхню скла.

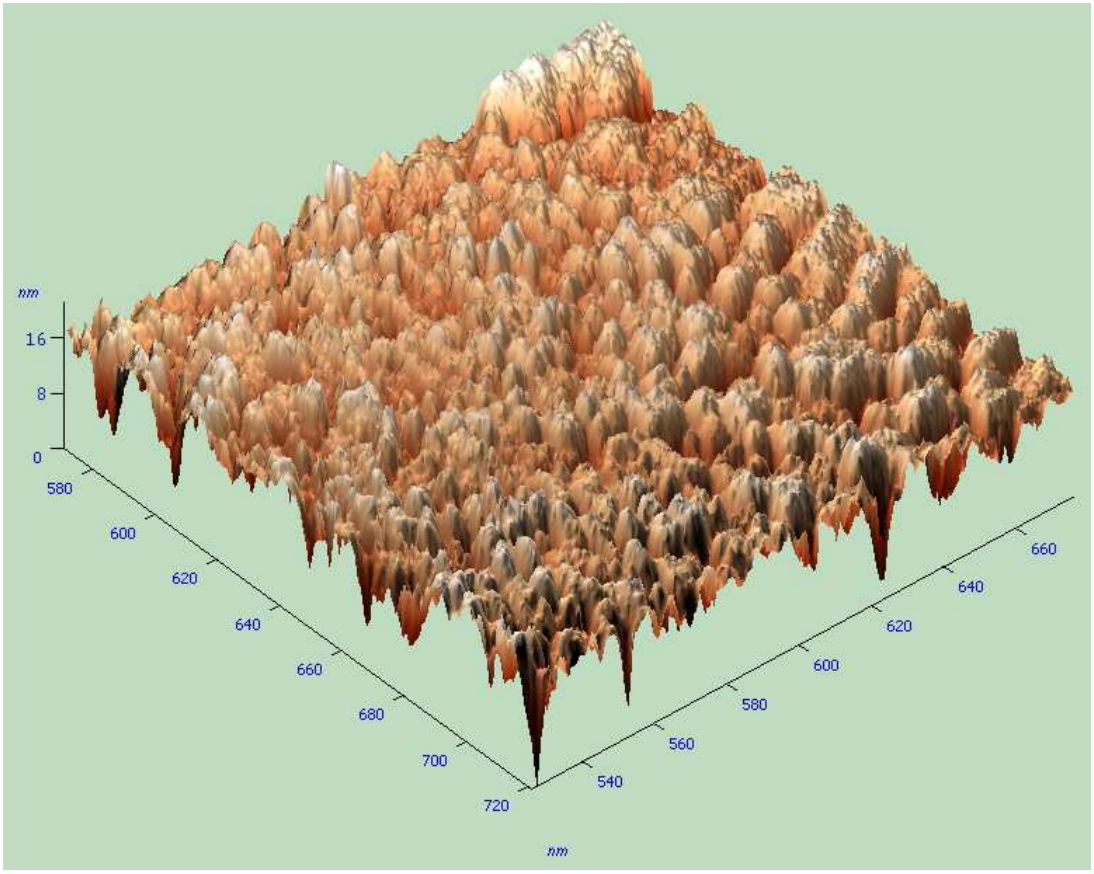


Рис.3.9 3D зображення поверхні плівки паладію (товщиною d = 15 нм), осадженої на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм.

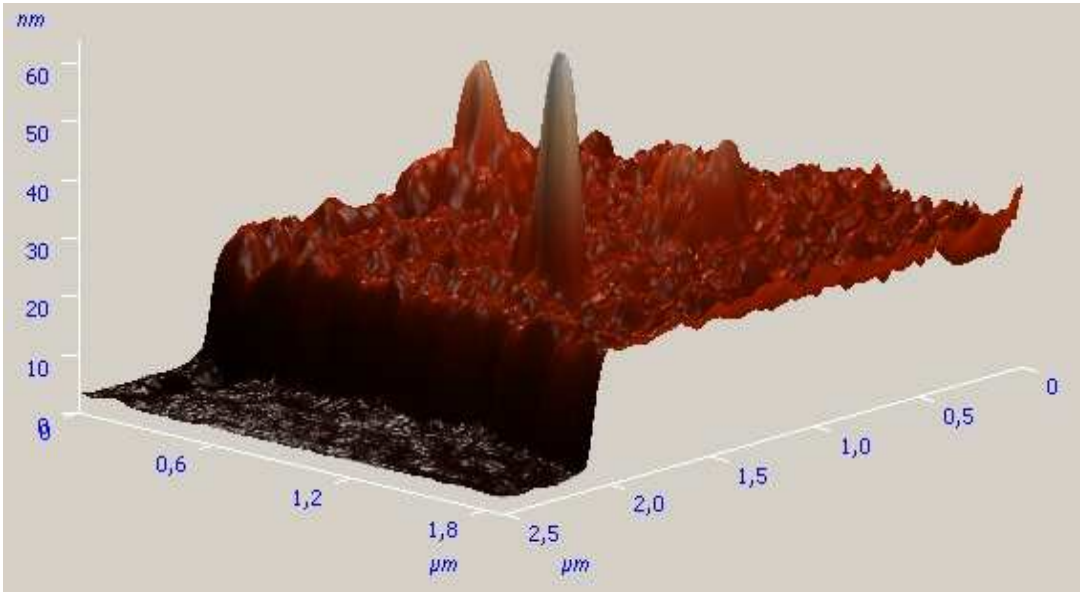


Рис.3.10 АСМ – зображення поверхні плівки паладію (товщиною d = 15 нм), осадженої на чисту поверхню скла

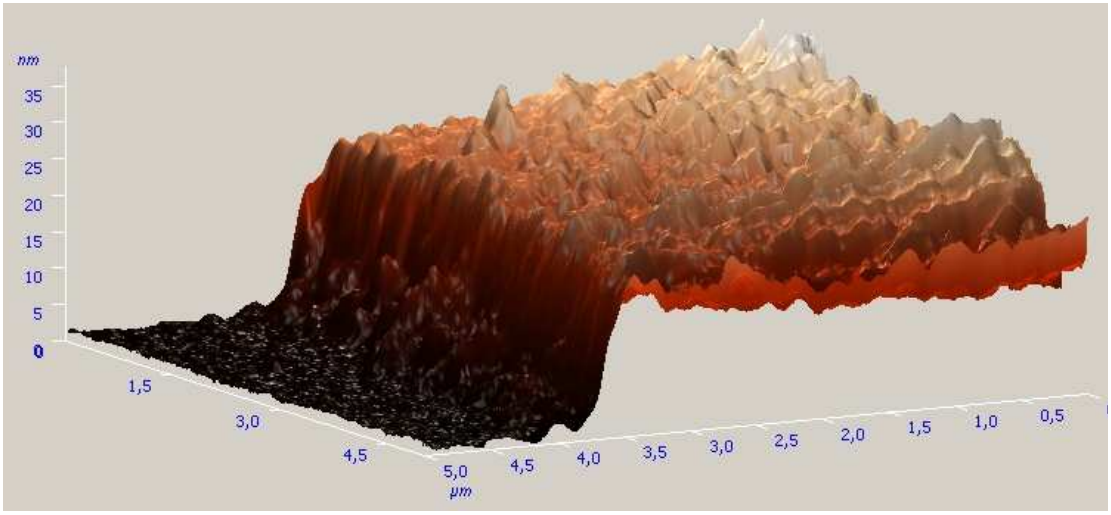


Рис.3.11 АСМ- зображення плівки паладію (товщиною *d* = 15 нм), осадженої на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм.

Марганець. Відомі чотири структурні модифікації масивного марганцю [137,138]: α, β, γ і δ. Найбільш вірогідними значеннями температур фазових перетворень марганцю в твердому стані є 770ºС (α↔β), 1079ºС (β↔γ) і 1143ºС(γ↔δ). Однак при температурах, нижчих за 300 К, крім α – марганцю електролітичним осадженням можна отримати і γ – марганець. Остання модифікація не є стійкою і при температурі, вищій за 300 К, має місце незворотнє γ → α перетворення, що супроводжується ростом питомого опору зразка в 3 рази. Масивному зразку α -, β -, δ – марганцю притаманна кубічна об’ємоцентрована ґратка з постійною ґратки *a* рівною 8,894 Å, 6,300 Å, 3,075 Å відповідно. γ – марганець володіє тетрагональною гранецентрованою ґраткою, a = 3,767 Å, c/a = 0,934.

На даний час структура плівок марганцю вивчена недостатньо. Лише робота [139] заслуговує на увагу, оскільки дослідження виконані в умовах високого вакууму. В цій роботі автор вказує на те, що структура плівок є надзвичайно чутливою до умов їхнього отримання. В умовах надвисокого вакууму при швидкості нанесення не вищій за 0,02 нм/сек нам вдалося отримати полікристалічні плівки α-марганцю. При вищих швидкостях нанесення отримано аморфні плівки марганцю з зародками кристалізації α фази у вигляді дендритів, електричні властивості яких в роботі не вивчали.

Середні лінійні розміри кристалітів D у напрямках, паралельних площині плівки, не залежали від товщини шару і становили D = 7-8 нм для термостабілізованих плівок (a = 8,890 Å). СТМ дослідження дали змогу визначити середню амплітуду макроскопічних неоднорідностей h = 2,5-4,5 нм.

Паладій, мідь і золото. Масивні зразки цих металів мають кубічну гранецентровану ґратку (a_{Cu} = 3,610 Å, a_{Pd} = 3,890 Å, a_{Au} = 4,078 Å). Лінійні розміри кристалітів у сформованих нами плівках також не залежать від товщини шару (принаймні до товщин 50 нм) і середня амплітуда поверхневих неоднорідностей лежить в межах h = 4 - 10 нм для плівок міді, h = 2 - 6 нм для плівок паладію, h = 3,5 - 9,5 нм для плівок золота.

Вплив умов нанесення на структуру плівок міді достатньо детально вивчено в [140-141]. У цих роботах показано, що плівки, отримані при конденсації міді на охолоджені до T = 78 К скляні підкладки в умовах високого вакууму, після термостабілізації при кімнатній температурі є дрібнокристалічними зразками. З табл. 3.2. видно, що температура плавлення досліджуваних металів є більш ніж у 3 рази вищою за температуру термостабілізації у наших дослідженнях T =370 К (Pd) і T = 300 К (Mn, Cu та Au). Тому можна стверджувати, що такий режим термостабілізації не призводить до суттєвих структурних змін, а тому отримані результати структурних досліджень, проведених у роботі з термостабілізованими плівками, з достатнім ступенем надійності придатні для опису структурних особливостей свіжонанесених плівок.

Аналіз результатів структурних досліджень дали змогу стверджувати, що оскільки в ультратонких плівках структурних змін (фазового розмірного ефекту) не спостерігалося, то отримані нами розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів зумовлені лише додатковими внесками розсіювання носіїв струму поверхнею плівок та межами кристалітів.

Попереднє осадження на поверхню діелектричної підкладки ультратонких підшарів поверхневоактивних речовин послаблює процес коалесценції матеріалу конденсату (ілюстрація цьому рис.3.2).

Таблиця 3.2.

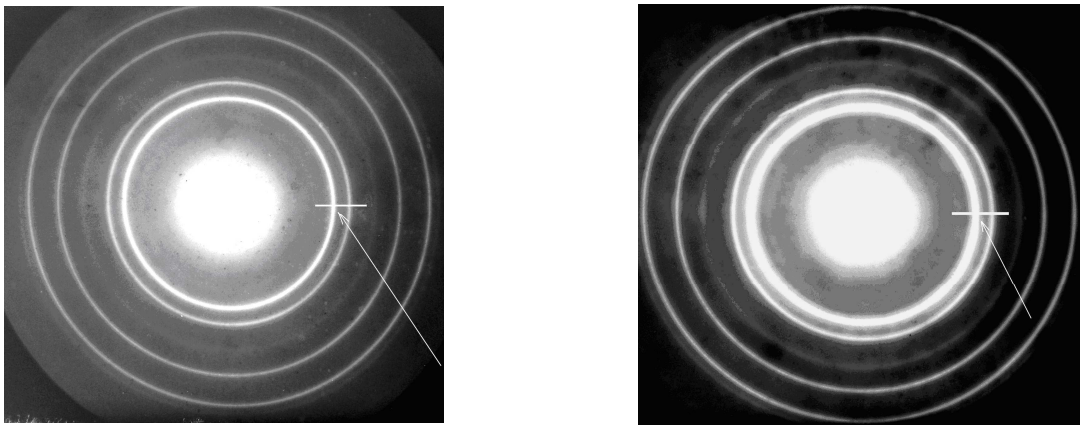
Температура плавлення досліджуваних матеріалів

Плівки металу	Cu	Au	Pd	Mn
T, K	1357	1336	1825	1517

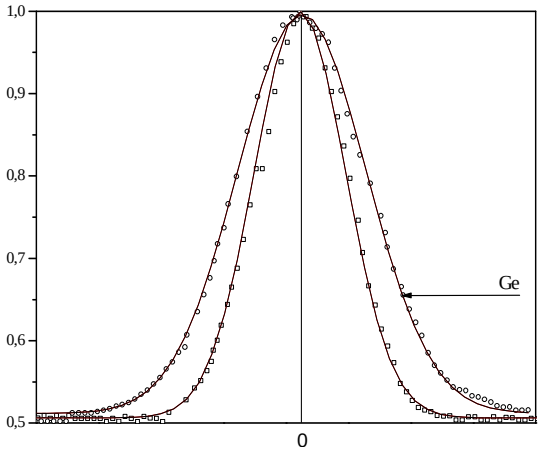
З робіт [143-146] відомо, що сурфактантні підшари знижують поріг протікання струму в плівці, при цьому прискорюючи металізацію плівки металу. Нами детально проаналізовано вплив підшарів сурми, германію, або кремнію різної товщини на структуру плівок міді, золота, паладію та марганцю при зміні їхньої товщини *d*. Зауважимо, що підшари Ge, Sb та Si при нанесені на охолоджені до температури $T = 78$ К аморфні підкладки також аморфні [147], принаймні до товщин $d = 6$ нм. Методами трансмісійних електронної мікроскопії та електронографії досліджено вплив сурфактантних підшарів на середні лінійні розміри кристалітів *D* в плівках металів.

Оцінка величини *D* здійснювалась за півширино дифракційних ліній. Сказане ілюструють рис.3.12 і рис.3.13, з яких видно, що півширина ліній на електронограмах, отриманих з плівок, нанесених на підшари германію, більша за півширину ліній на електронограмах, отриманих з плівок, нанесених на чисту поверхню вуглецю.

Із збільшенням товщини плівки германію півширина ліній відповідних рефлексів збільшується, що відповідає зменшенню середніх лінійних розмірів та збільшенню числа кристалітів в одиниці об’єму плівки металу. Усереднений лінійний розмір кристаліта в такому випадку можна знайти з співвідношення (2.7) за умови, що розширення дифракційного рефлексу від полікристалічної плівки обумовлене лише зміною розмірів кристалітів.

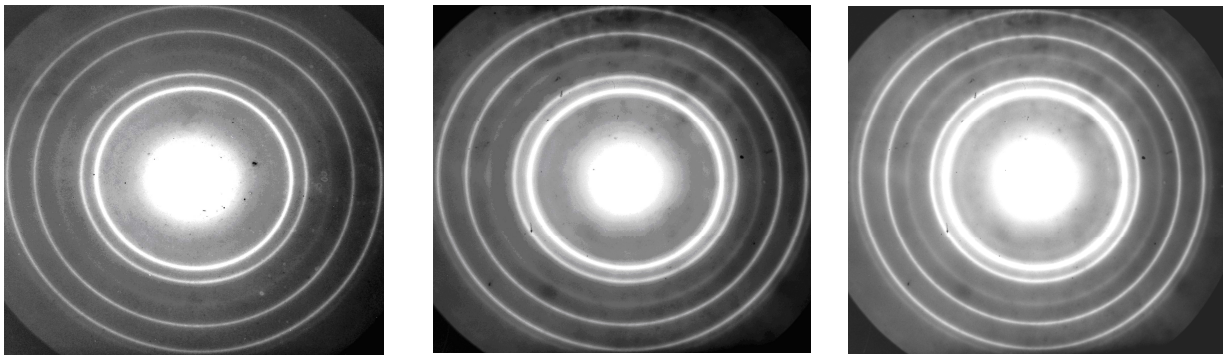


а) *б*)



в)

Рис.3.12 Електронограми плівок міді (d_{Cu} = 20 нм), осаджених на аморфну поверхню плівки вуглецю (*а*) та поверхню плівки вуглецю, попередньо покриту підшаром (d_{Ge} = 2 нм) германію (*б*). Розподіли інтенсивності відповідних дифракційних ліній показано на (*в*).



Cu Cu (d_{Ge} = 0,5 нм) Cu (d_{Ge} = 1 нм)

Рис.3.13 Електронограми плівок міді масовою товщиною 20 нм, осаджених на аморфну поверхню вуглецю та поверхню вуглецю, попередньо покриту підшарами германію масовою товщиною 0,5 нм та 1 нм.

Отримані результати також можна підтвердити з допомогою відповідних мікрофотографій досліджуваних плівок, наведеними на рис.3.14 - 3.16. Для порівняння та аналізу відмінностей у розмірах кристалітів у плівках, нанесених на поверхню вуглецю та на поверхню підшару германію різної товщини на рис.3.14 - 3.16, подані мікрофотографії плівок міді (d_{Cu} = 20 нм), золота (d_{Au} = 15 нм) та паладію (d_{Pd} = 15 нм).

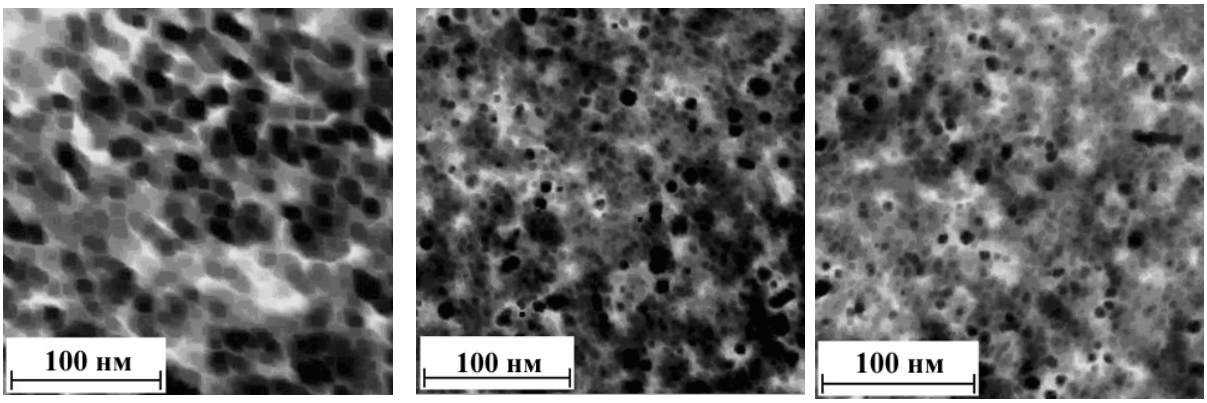
На основі аналізу знімків мікроструктури здійснено оцінку D в плівках. За розрахунком середньої площі підкладки, що закривається одним кристалітом, визначали середні лінійні розміри кристалітів D у площині, паралельній підкладці. Для таких розрахунків використовували спеціальний програмний пакет для персональної ЕОМ, який входить в комплект сучасних СТМ – установок. Використання таких програмних продуктів дозволило за контрастними границями провести підрахунок кількості кристалітів на ділянці підкладки відомої площі.

Результати підрахунку кількості кристалітів перераховували в залежності $\Delta S/S$ (D), які відображали частину площі підкладки, зайнятої кристалітами даних розмірів. Ці результати подані на рис.3.17. На основі цих залежностей будували відповідні гістограми. Для плівок, нанесених на підшари поверхневоактивних речовин, крива зміщується у діапазон менших величин D у порівнянні з плівками, нанесеними на аморфну поверхню вуглецю. Це, в свою чергу, також свідчить про зменшення розмірів кристалітів із збільшенням товщини сурфактантного підшару.

Дані, отримані з електронографічних досліджень та з оцінки $\Delta S/S$, %, достатньо добре узгоджуються між собою, що свідчить про пошаровий ріст плівки в процесі конденсації пари металу на охолоджену підкладку, а тому середні лінійні розміри кристалітів залишаються однаковими.

Дослідження впливу підшарів поверхневоактивних речовин на середні лінійні розміри кристалітів в металевих плівках показало, що наявність цих підшарів сприяє формуванню більш дрібнозернистих плівок, ніж у випадку

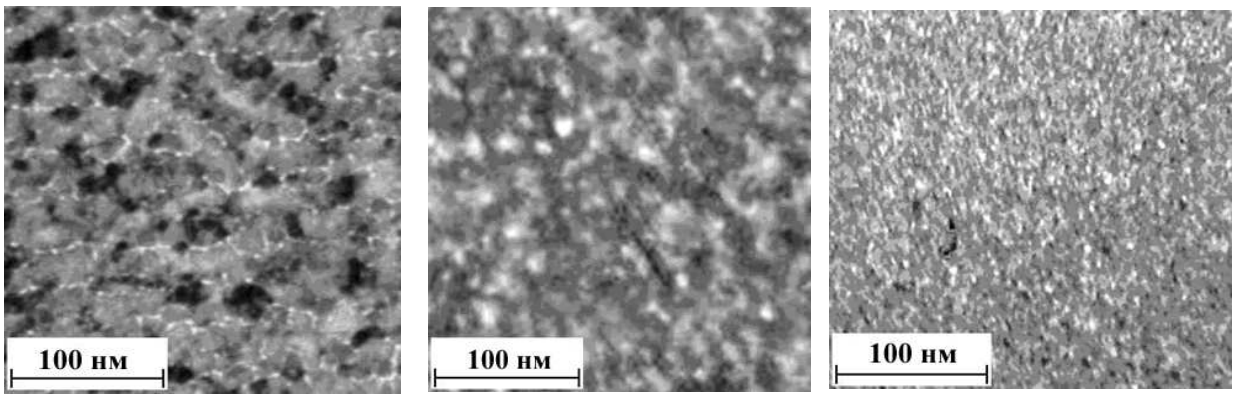
Cu



d_{Ge} = 0 нм d_{Ge} = 1 нм d_{Ge} = 2 нм

Рис.3.14 Мікроструктура плівок міді товщиною d_{Cu} = 20 нм, осаджених на сурфактантні підшари германію різної товщини.

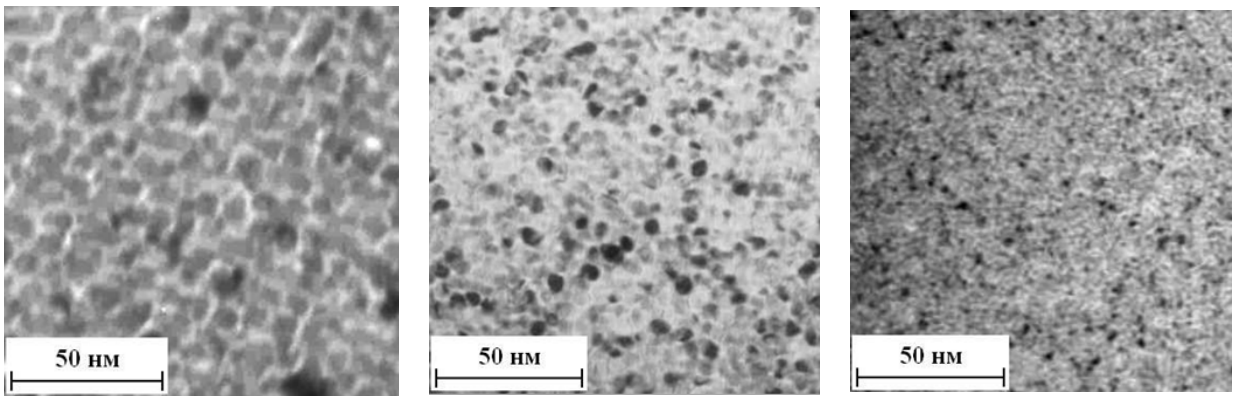
Au



d_{Ge} = 0 нм d_{Ge} = 1 нм d_{Ge} = 2 нм

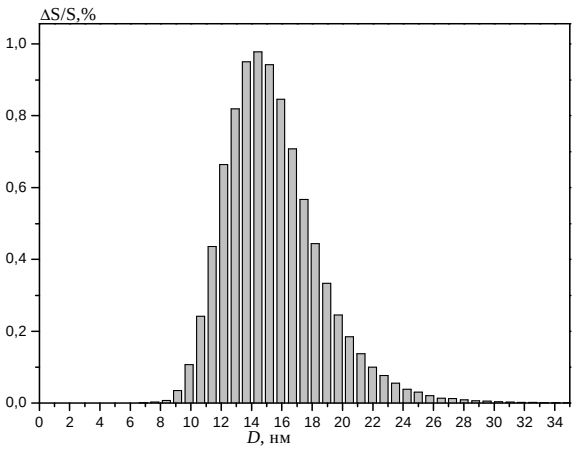
Рис.3.15 Мікроструктура плівок золота товщиною d_{Au} = 15 нм, осаджених на сурфактантні підшари германію різної товщини.

Pd

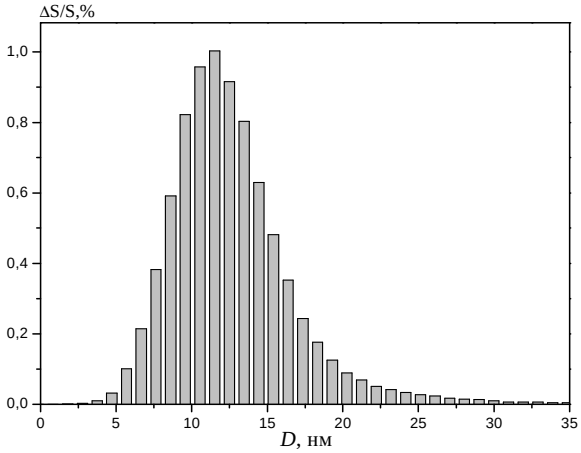


d_{Ge} = 0 нм d_{Ge} = 1 нм d_{Ge} = 2 нм

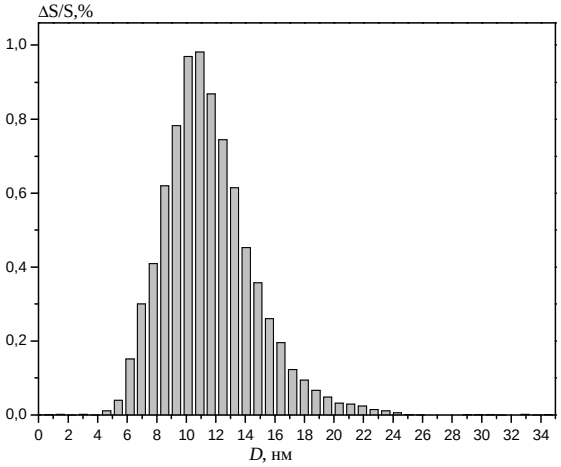
Рис.3.16 Мікроструктура плівок паладію товщиною d = 15 нм, осаджених на сурфактантні підшари германію різної товщини.



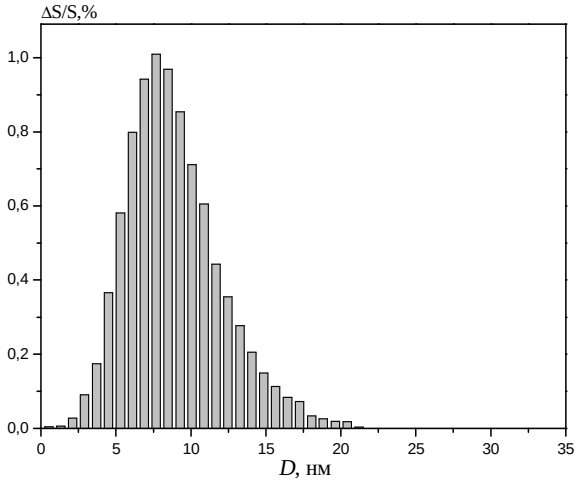
а) d_{Ge} = 0 нм



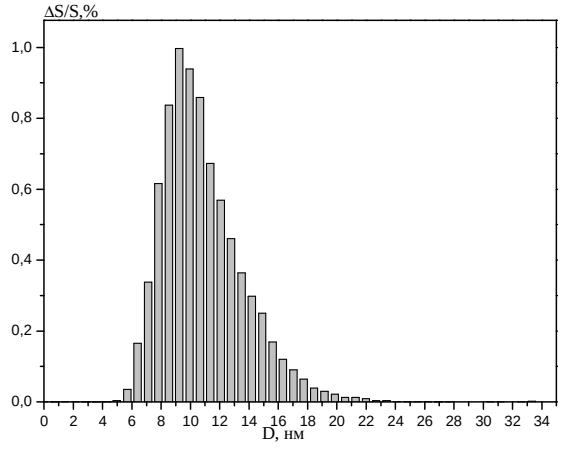
г) d_{Sb} = 0 нм



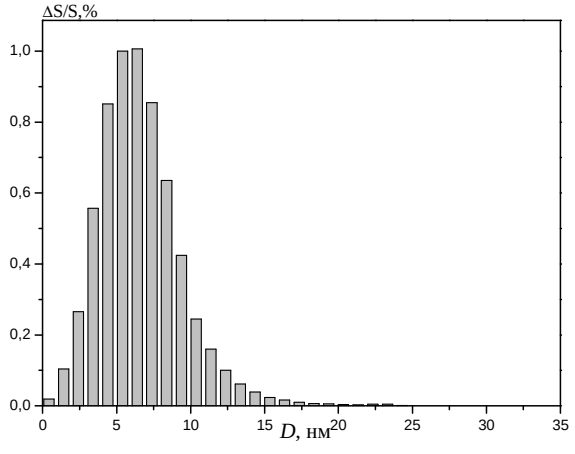
б) d_{Ge} = 1 нм



ґ) d_{Sb} = 1 нм



в) d_{Ge} = 2 нм



д) d_{Sb} = 2 нм

Рис.3.17 Залежність часток площі підкладки зайнятої кристалітами даних розмірів (Δ*S*/*S*, %) від лінійних розмірів зерен *D*. Для плівок Au (*а*,*б*,*в*) товщиною d = 15 нм та плівок Cu (*г*,*ґ*,*д*) товщиною d = 20 нм, осаджених на поверхню підкладки, попередньо покриту підшарами германію та сурми відповідно різної масової товщини.

конденсації металу на чисту діелектричну підкладку (табл.3.3). При фіксованій товщині металевої плівки із збільшенням товщини підшару середні лінійні розміри кристалітів *D* зменшуються. Крім цього, розмір зерна також залежить від типу матеріалу, що використовуються у якості підкладки. З табл.3.4 видно, що плівки міді, нанесені на підшар сурми, є більш дрібнозернистими у порівнянні з аналогічними зразками, нанесеними на підшари германію або кремнію такої ж самої товщини.

Таблиця 3.3

Середні лінійні розміри кристалітів *D* у термостабілізованих плівках Cu, Au, Mn та Pd, осаджених на чисту скляну підкладку та підкладку, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 2 нм.

	метал	**Cu**	**Au**	**Pd**	**Mn**
скло	*D*, нм	12-13	13-14	8-11	7-8
підшар германію d_{Ge} = 2 нм	$D_{Ge\ (2\ нм)}$, нм	7-8	9-10	5-7	3-4

Таблиця 3.4

Середні лінійні розміри кристалітів *D* у плівках Cu, осаджених на чисту скляну підкладку та підкладку, попередньо покриту підшарами германію, кремнію або сурми товщиною 2 нм. Плівки термостабілізовані при Т = 300 К.

метал	*D*, нм	$D_{Ge(\ 2\ нм\ )}$, нм	$D_{Si(\ 2\ нм\ )}$, нм	$D_{Sb(\ 2\ нм\ )}$, нм
Cu	12-13	7-8	10-11	6-7

На рис.3.18 подано залежності середніх лінійних розмірів кристалітів *D* у плівках міді та золота від масової товщини підшару германію. З наведених залежностей видно, що в інтервалі масових товщин підшару германію d_{Ge} =1-3 нм спостерігається різке зменшення величини *D*, тоді як подальше збільшення d_{Ge} слабо впливає на величину середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках обох металів. Наступною особливістю впливу сурфактантних підшарів на структуру плівок є відсутність залежності

лінійних розмірів кристалітів D від товщини плівки металу при сталому значенні товщини підшару d_{Ge} = const. Для діапазону товщин плівок металів 5-10 нм < d < 60 нм (при d_{Ge} = 2 нм) середні лінійні розміри кристалітів D в плівках залишаються стабільними, зокрема для плівок міді D_{Cu} = 7 нм і D_{Au} = 9 нм для плівок золота, сформованих в аналогічних умовах. Збільшення D до величин, які характерні для плівок, нанесених на полірване скло (табл. 3.3), спостерігається лише в діапазоні товщин плівок d = (60 - 90) нм. Ці результати пов'язані з тим, що при d < 50-60 нм вплив взаємодії атомів металу з матеріалом сурфактанту є домінуючим у формуванні кристалітів плівки металу, позаяк у плівках великих товщин розмір кристалітів задається переважаючим впливом міжатомної взаємодії в об'ємі плівки металу. Згідно рис.3.19 хід залежностей D від масової товщини сурфактанту є аналогічним для плівок, осаджених на різні типи підшарів, хоча середні лінійні розміри кристалітів D у плівках міді, осаджених на підшари сурми, мають величини дещо менші, ніж D у аналогічних плівках, осаджених на підшари германію чи кремнію.

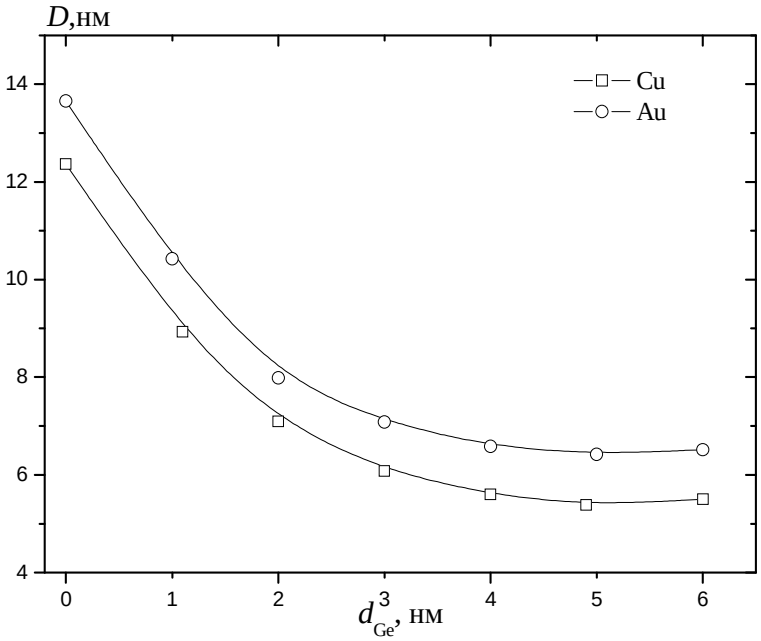


Рис.3.18 Залежності середнього лінійного розміру кристалітів D плівок міді і золота товщиною d = 15 нм від товщини підшару сурфактанту (Ge).

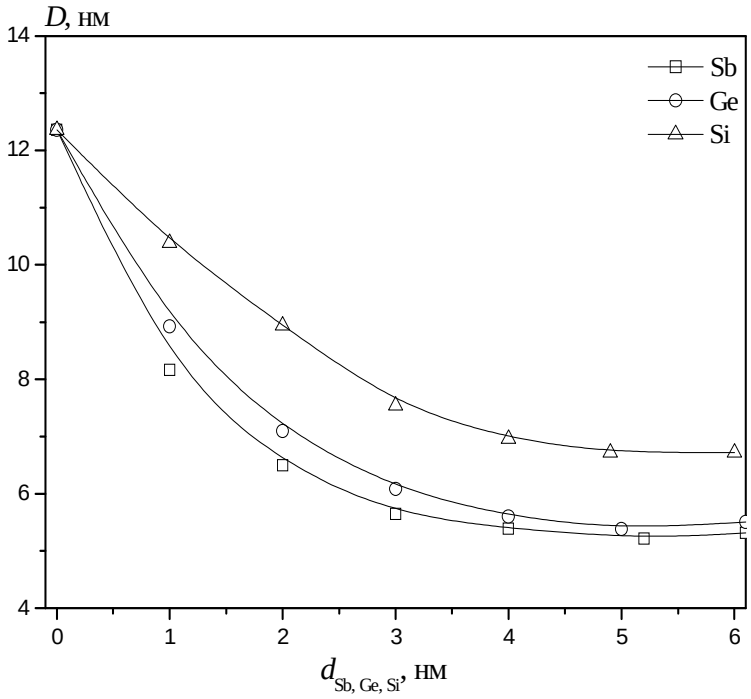


Рис.3.19 Залежності середнього лінійного розміру кристалітів *D* плівок міді товщиною *d* = 15 нм, осаджених на підшари сурми, германію та кремнію різної масової товщини.

На основі аналізу отриманих результатів дослідження структури можна стверджувати, що середні лінійні розміри кристалітів у площині, паралельній підкладці, не залежать від товщини металевої плівки і визначаються лише товщиною підшару сурфактанта, принаймні в плівках металів післяперколяційних товщин.

З описаних результатів структурних досліджень плівок благородних та перехідних металів можна зробити висновок, що одночасне використання методики “замороженої конденсації” (quench condensed) пари металу та підшарів поверхневоактивних речовин, яке полягає у осаджені пари металу на охолоджену до температури зрідженого азоту підкладку, попередньо покриту сурфактантними підшарами, зі швидкостями, що не перевищують 0,01 - 0,02 нм/с, дозволяє отримати однорідні дрібнокристалічні металеві зразки з наперед заданими структурою та морфологією поверхні.

3.2. Поява електропровідності металічного характеру в тонких плівках металів.

Розмірні залежності питомого опору та температурного коефіцієнту опору тонких плівок металів зазнають радикальних змін в околі перколяційного переходу, що дає можливість здійснити непряму оцінку параметрів структури плівки металу, зокрема значення величини d_c. Поріг протікання струму (percolation threshold) є важливою фізичною величиною, яка характеризує критичну масову товщину плівки металу, при якій система кластерів на поверхні підкладки формує перший канал провідності металевого характеру. Плівка металу при товщині, меншій за d_c, складається з окремих ізольованих кластерів, електропровідність такої системи є активаційною з негативним температурним коефіцієнтом опору. Величина параметра d_c тісно пов'язана з кінетикою та режимом росту плівки і для пари "плівка-підкладка" залежить від: температури системи, стану поверхні підкладки, швидкості осадження конденсату, розмірів кристалітів у плівці, а тому встановлення закономірностей зміни порогу протікання струму дає інформацію про особливості формування структури плівки. Величина d_c дає можливість оцінити мінімальну товщину виникнення омічного механізму перенесення заряду у плівці металу, що є необхідним для встановлення критичної товщини починаючи з якої можливе використання сучасних модельних підходів до пояснення явищ перенесення заряду в режимі класичного та квантового розмірних ефектів [2, 35].

Проаналізуємо експериментальні розмірні залежності опору $R_\square$ ($R_\square$ – опір плівки квадратної форми) та температурного коефіцієнту опору β досліджуваних плівок металів. На рис.3.20 наведено розмірні залежності опору $R_\square$ плівок паладію, отриманих шляхом конденсації пари металу на охолоджені до $T = 78$ К діелектричні підкладки (оплавлене скло та скол кристалу NaCl). Зауважимо, що опір свіжонанесених плівок зазвичай більший за опір термостабілізованих, що є наслідком більшої концентрації центрів розсіювання електронів, ніж у випадку термостабілізованої плівки.

З рис.3.20 видно, що розмірні залежності $R_{\square}(d)$ є монотонними функціями товщини плівки, а опір плівок, свіжонанесених на скло (крива 1), вищий за питомий опір плівок, нанесених на скло або NaCl і термостабілізованих при T = 370 К (крива 3).

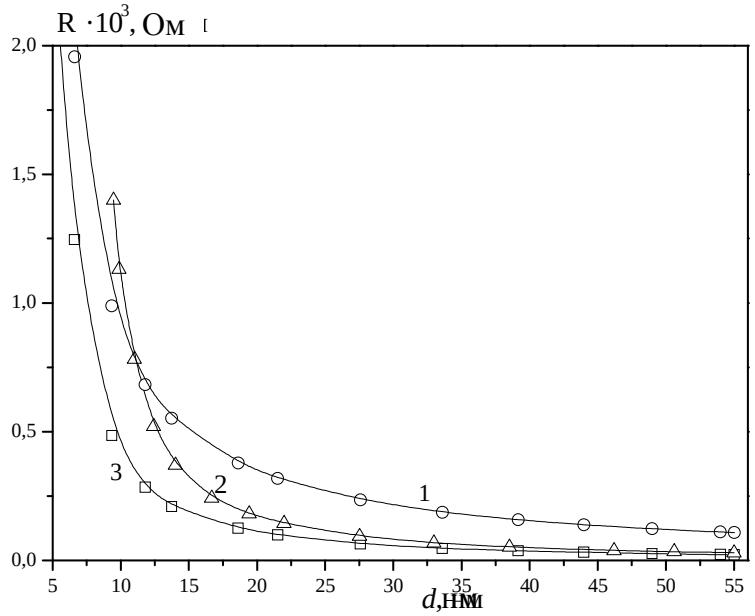


Рис.3.20. Розмірні залежності опору $R_{\square}$ плівок паладію. $T_{вим}$ = 78 К.
1 – свіжонанесені плівки на скляну підкладку при T = 78 К,
2 – термостабілізовані плівки (T = 370 К) на поверхні сколу кристалу NaCl,
3 – термостабілізовані плівки (T = 370 К) на чистій поверхні скла.

Зауважимо, що у плівках деяких металів, наприклад, срібла відносно малих товщин, нанесених на скло, після термостабілізації при температурах $T_в$ = (300-370) К найчастіше спостерігається зростання опору, яке зумовлене коагуляцією матеріалу плівки і виникненням розривів між кристалітами.

Відповідні розмірні залежності опору $R_{\square}$ при різних температурах та температурного коефіцієнта опору (ТКО) β плівок паладію та міді подано на рис.3.21 і рис.3.22 відповідно. Зміна знаку ТКО плівок металів у випадку вакуумно чистих зразків відповідає товщині d переходу від переважаючого активаційного до омічного механізму перенесення заряду. Зміна знаку температурного коефіцієнту опору термостабілізованих плівок Au, Cu і Pd, нанесених на охолоджену до 78 К поверхню скла, має місце для товщин плівок відповідно 14 нм, 12,5 нм і 4,4 нм. Температурний коефіцієнт опору

плівок марганцю при $d > 4$ нм виявився біля $1 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$ і незалежним від товщини.

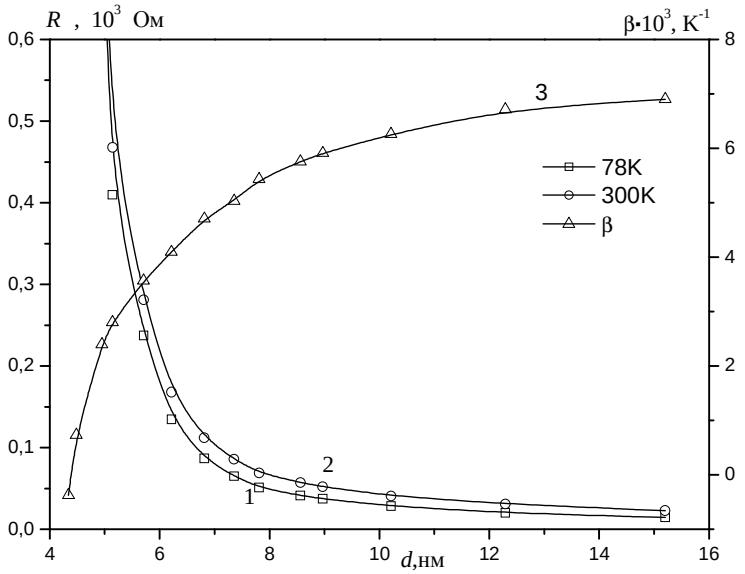


Рис. 3.21 Розмірні залежності опору $R_{\square}$ та температурного коефіцієнту опору β термостабілізованих при температурі $T = 370$ К плівок паладію: 1 – плівка паладію на скляній підкладці при $T_{вим} = 78$ К; 2 – плівка паладію на скляній підкладці при $T_{вим} = 300$ К; 3 – β (для діапазону температур 273-300 К)

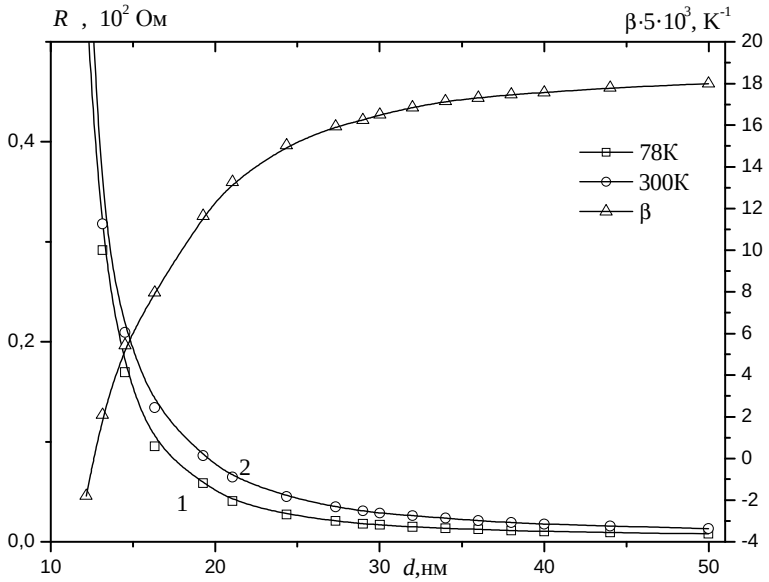


Рис. 3.22 Розмірні залежності опору $R_{\square}$ та температурного коефіцієнту опору β термостабілізованих при температурі $T = 300$ К плівок міді: 1 – плівка міді на скляній підкладці при $T_{вим} = 78$ К; 2 – плівка міді на скляній підкладці при $T_{вим} = 300$ К; 3 – β (для діапазону температур 273-300 К)

Про активаційний характер провідності дуже тонких плівок золота та паладію можна судити з відповідних температурних залежностей опору плівок різної товщини (рис. 3.23 та рис. 3.24). У досліджуваному діапазоні товщин плівки цих металів є несуцільними. Із збільшенням товщини плівок зменшується енергія активації провідності завдяки спаду потужності потенціального бар'єру внаслідок зменшення відстаней між окремими острівцями.

На рис.3.25 наведено залежності опору $R_{\square}$ плівок паладію різної товщини (d = 5 - 14 нм) від температури (T = 273 - 370 К). Із збільшенням температури опір плівок лінійно зростає, причому спостерігається тенденція до зменшення кута нахилу кривих при зменшенні товщини плівки паладію. Хід температурних залежностей опору свідчить про металевий характер провідності, внесок якого із зменшенням товщини плівки послаблюється, зокрема β рівне нулю при d = 4,4 нм.

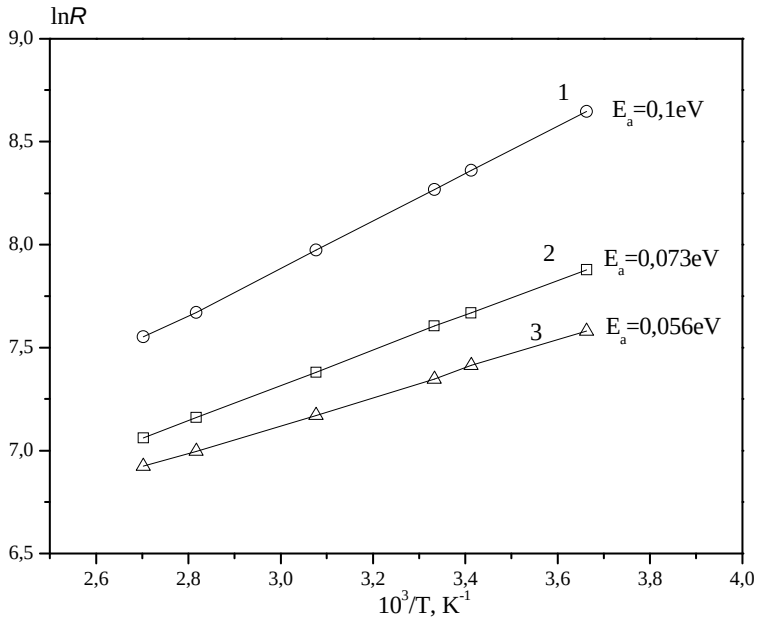


Рис.3.23. Температурна залежність опору $R_{\square}$, термостабілізованих при Т = 300 К плівок золота, осаджених на чисту поверхню скла: 1 – плівки золота масовою товщиною d = 3 нм; 2 – плівки золота масовою товщиною d = 5 нм; 3 – плівки золота масовою товщиною d = 7 нм.

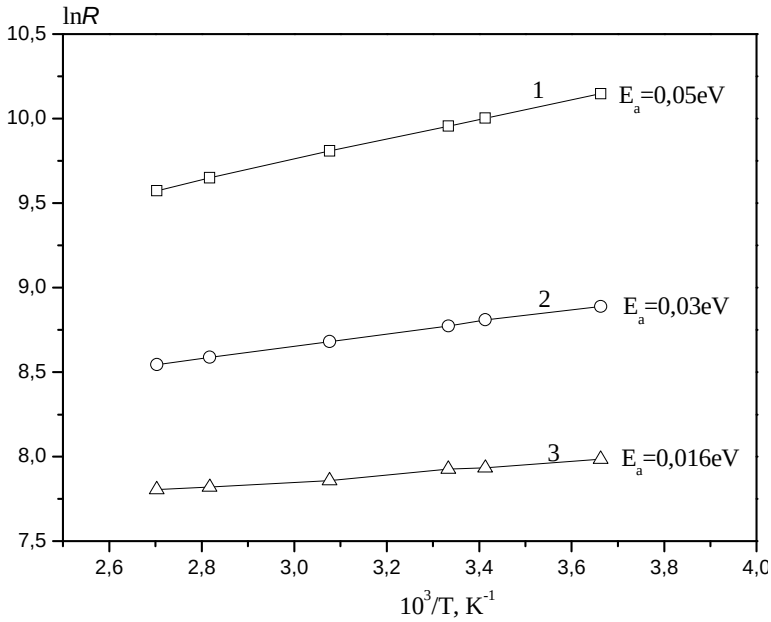


Рис.3.24. Температурна залежність опору $R_{\square}$ термостабілізованих при Т = 370 К плівок паладію, осаджених на чисту поверхню скла: 1 – плівки паладію масовою товщиною d = 1 нм; 2 – плівки паладію масовою товщиною d = 2 нм; 3 – плівки паладію масовою товщиною d = 3 нм.

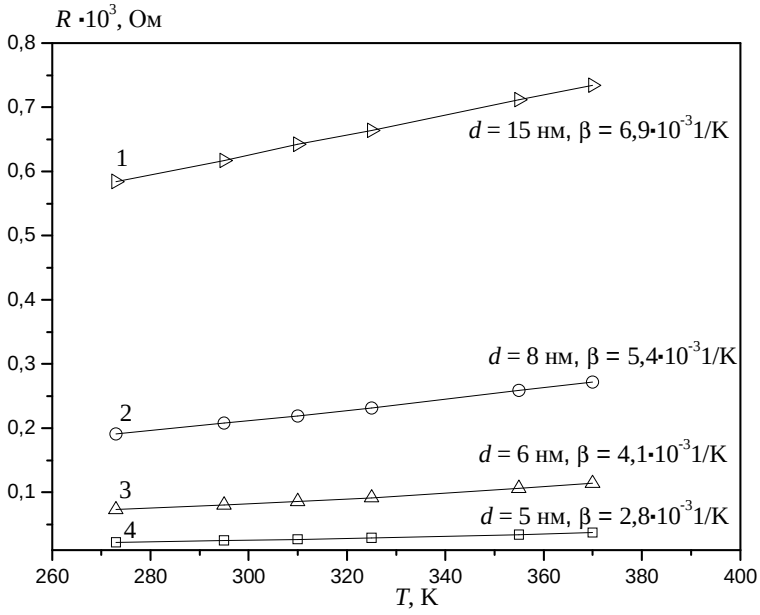


Рис.3.25. Температурна залежність опору термостабілізованих при T = 370 К плівок паладію, осаджених на чисту поверхню скла.

Розмірні залежності температурного коефіцієнту опору термостабілізованих при температурі T = 300 К плівок міді, осаджених на чисту поверхню скла та поверхню, попередньо покриту шарами сурми, на

рис.3.26 вказують на те, що використання ультратонких сурфактантних підшарів пришвидшує процес металізації плівок. Аналогічні результати отримані для усіх досліджуватих в роботі свіжонанесених та термостабілізованих плівок.

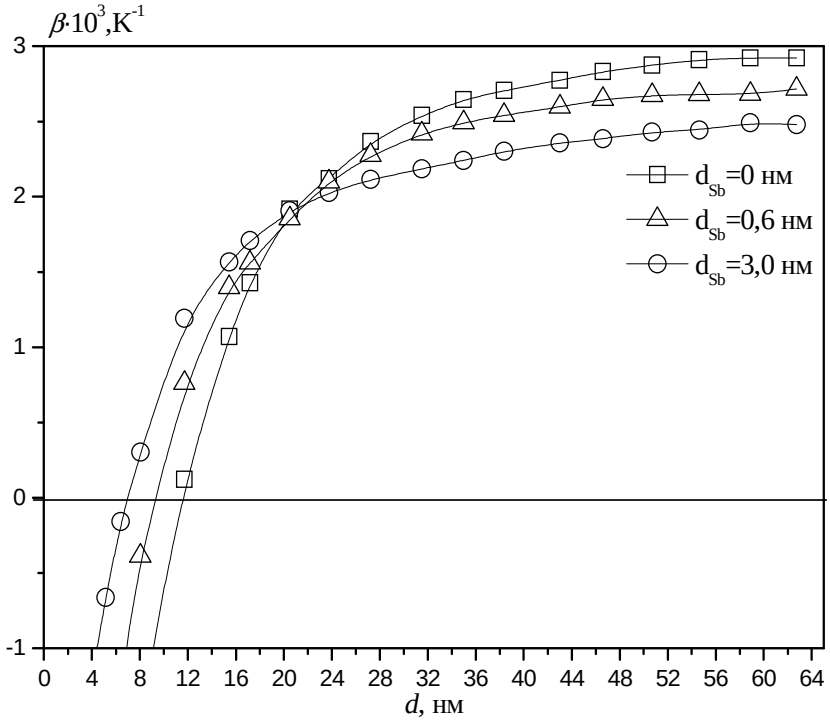


Рис.3.26. Розмірні залежності температурного коефіцієнта опору термостабілізованих плівок міді T = 300 К, осаджених на чисту поверхню скла та поверхню, попередньо покриту підшарами сурми. ($T_{вим}$ = 273-300 К)

Електропровідність плівок металів, нанесених на поверхню сурфактантних підшарів, виникає при товщинах менших за товщини, при яких фіксується провідність у плівках, нанесених на чисту поверхню скла. Для прикладу, на рис.3.27 *а* показано залежності опору $R_{\square}$ плівок міді однакових геометричних розмірів від їхньої масової товщини, нанесених на чисту поверхню скла (крива 1) та поверхню підшару германію масовою товщиною 3 нм (крива 2). На рис. 3.27 *б* показані аналогічні залежності для плівок паладію, нанесених на чисту поверхню скла (крива 1) та поверхню підшару германію масовою товщиною 1,5 нм (крива 2). З рисунків також видно, що опори плівок відносно великих товщин (d > 10-15 нм), нанесених на поверхню підшару германію, перевищують опір плівок металів однакової товщини,

нанесених на чисту поверхню скла. Як відомо, підшари поверхневоактивних речовин перешкоджають коалесценції зародків кристалізації металу, а тому середні лінійні розміри кристалітів у плівці, нанесеній на поверхню підшару, менші за середні лінійні розміри кристалітів у плівці металу, нанесеній в ідентичних умовах на чисту поверхню скла. Також існує можливість цілеспрямовано змінювати розміри кристалітів у конденсаті металу шляхом зміни товщини підшару поверхневоактивного сурфактанта (кремній, сурма, та ін.) [35].

Про ступінь електричної нерозривності плівки можна судити також на основі аналізу розмірної залежності опору плівки з допомогою теорії перколяційних явищ [7], яка детально проаналізована в оглядовій частині і за допомогою якої можливе коректне визначення величини d_c. Здійснимо аналіз наведених на рис. 3.27 даних з допомогою перколяційної моделі. Графік експериментальної розмірної залежності опору $R_\square$ можна ліанеризувати шляхом побудови залежності типу $lnR_\square$ від $ln(d\text{-}d_c)$ з допомогою підбору величини d_c. В результаті з даних рис.3.27 отримано лінійні залежності, показані на рис.3.28.

З рис.3.28 видно, що вплив підшару германію на електропровідність плівок металів зводиться до зменшення величини d_c в порівнянні з аналогічною товщиною, отриманою для плівок, нанесених на чисту поверхню скла. Подібне явище спостерігається і для плівок золота та марганцю, нанесених на чисту поверхню скла, покриту підшаром германію. В усіх випадках для свіжонанесених та термостабілізованих плівок металів величина показника степеня γ не перевищувала $\gamma = 1{,}3$, що свідчить про 2D механізм перколяції (пошаровий ріст плівки) і є проявом поступового заповнення порожнин, які існують в проміжках провідних містків, створених контактними дотиками кристалітів.

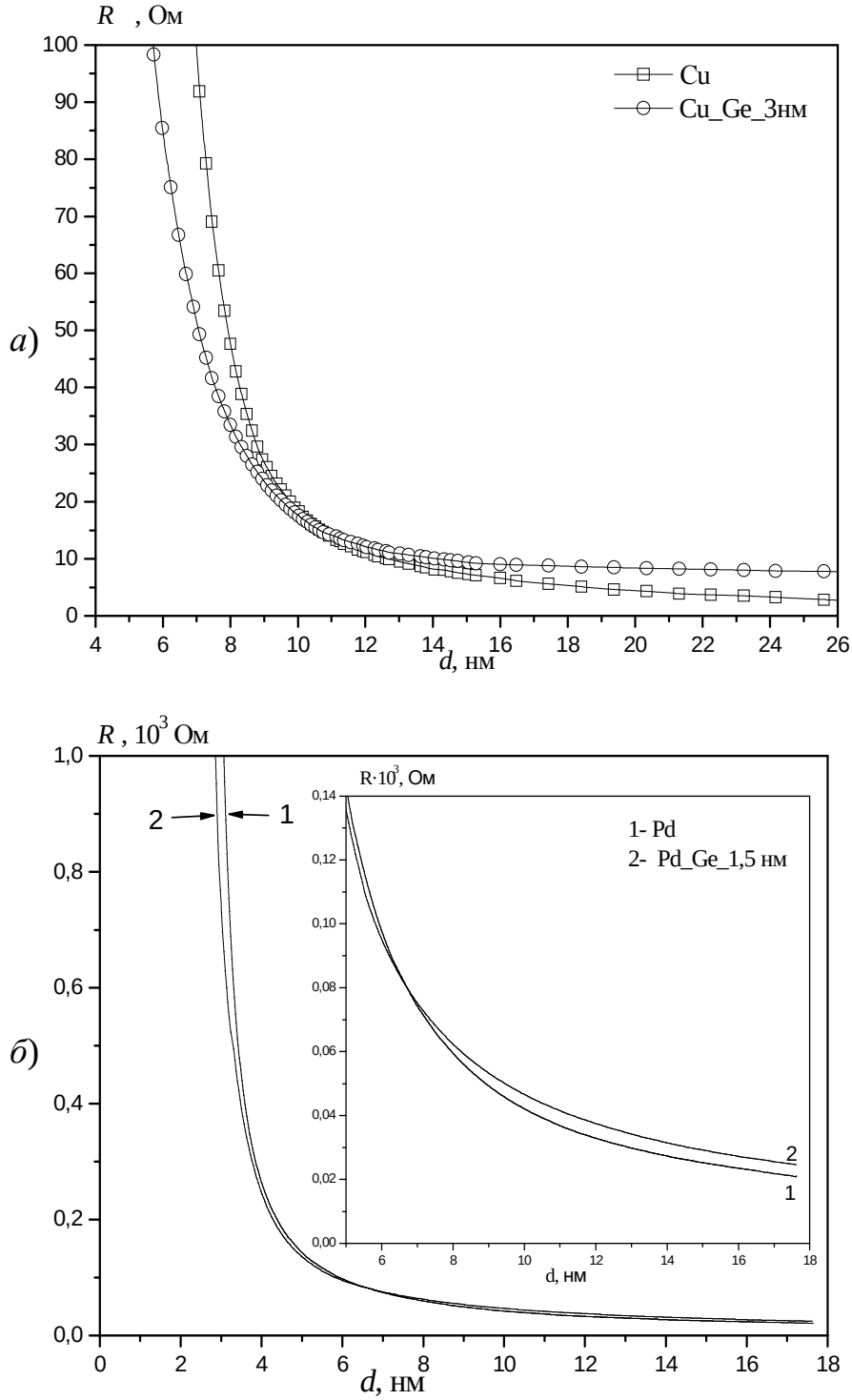


Рис.3.27 Залежність опору $R_{\square}$ плівок міді (*а*) та паладію (*б*) від товщини *d* при Т = 78 К. Підкладка 1 – чиста поверхня скла, 2 – поверхня скла, покрита підшаром германію.

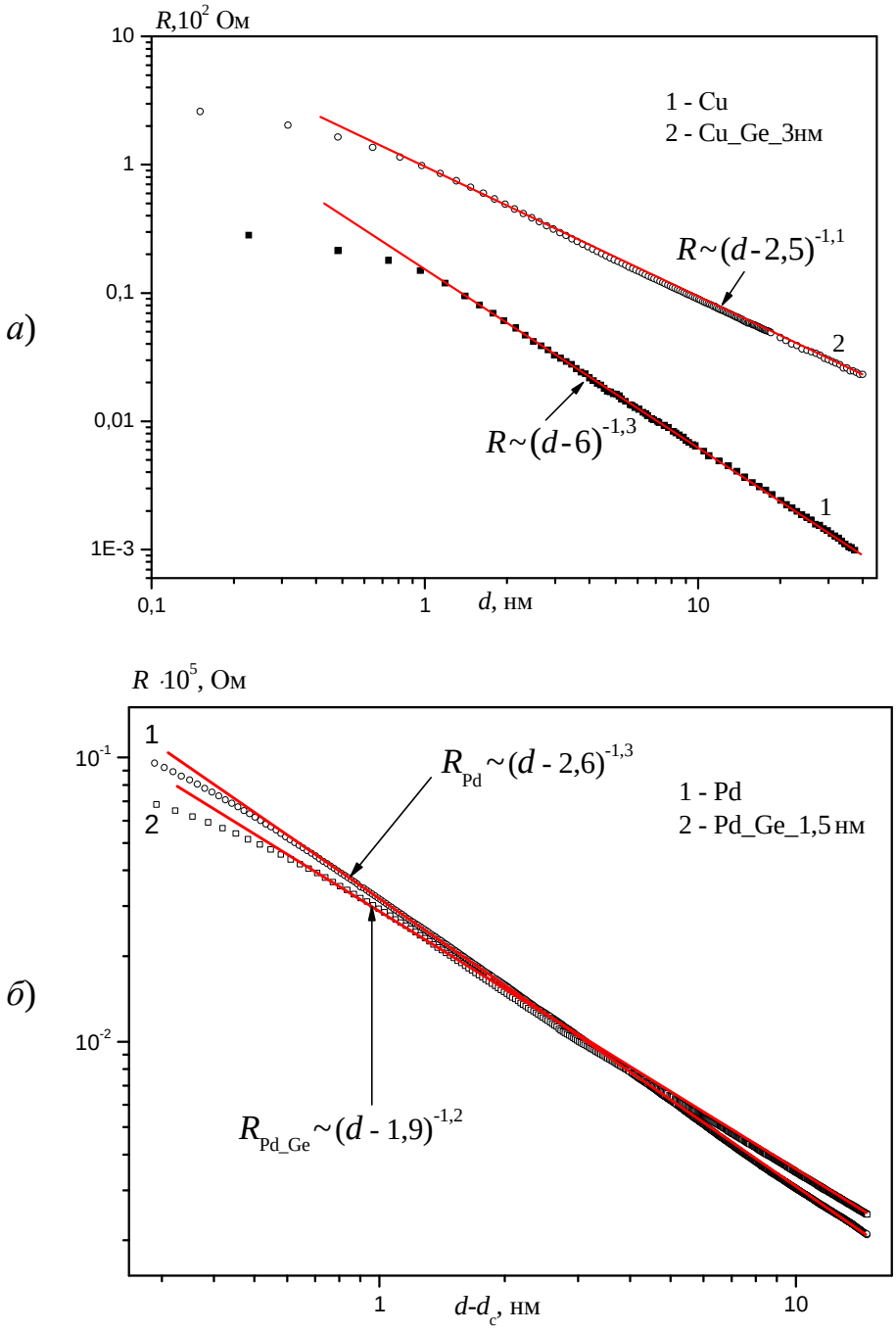


Рис.3.28 Залежність $R_{\square}$ від (d-d_c) у логарифмічному масштабі для плівок міді (*а*) та паладію (*б*) при 78 К. Крива 1 – плівка, осаджена на чисту поверхню скла, крива 2 – плівка, осаджена на поверхню скла, покриту підшаром германію.

В [148] з розмірних залежностей опору плівок металів, апроксимованих залежністю $R \sim (d - d_c)^{-\gamma}$, показано, що показник γ може змінюватись в межах від 1 до 1,5 і виявлено, що його значення залежить лише від механізму росту плівки та її структури. Збільшення значення показника степеня свідчить про зміну режиму росту плівки на поверхні підкладки та переходу від 2D

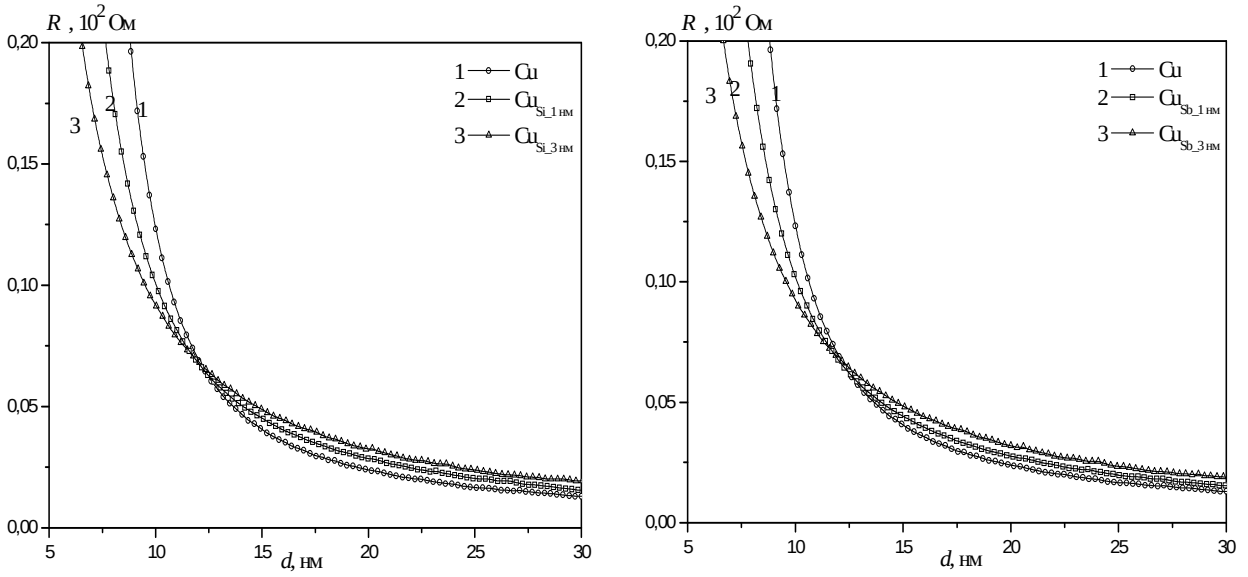
(пошаровий ріст плівки металу на поверхні підкладки) до переважаючого 3D (ріст коагульованих зародків кристалізації плівки металу на поверхні підкладки) механізму формування плівки, що свідчить про перехід до домінуючого впливу об'єму зразка металу.

Результати дослідження впливу підшарів сурми та кремнію на опір плівок міді зображено на рис.3.29. З рис.3.29 і рис.3.30 видно, що попереднє нанесення підшарів сурми або кремнію також прискорює процес металізації плівки міді. Перший канал провідності металевого характеру в плівках міді, осаджених на підшари кремнію товщиною 1 нм і 3 нм, виникає при товщинах 4,9 нм та 3 нм відповідно; для плівок міді, осаджених на підшари сурми тієї ж товщини, ці величини рівні 5,1 нм і 3,7 нм відповідно. У той же час в аналогічних плівках, осаджених на чисту поверхню скла, товщина d_c становить 6,5 нм. У всіх випадках має місце 2D – перколяція, тобто ріст плівки близький до пошарового, оскільки показник степеня є у діапазоні значень від 1 до 1,3. Незначне зменшення показника степеня перколяції для плівок міді, осаджених на поверхню підшарів сурми або кремнію, свідчить про те що підкладка сильніше взаємодіє з плівкою металу, сприяючи її переважаючому росту в площині підкладки.

Отримані нами результати свідчать на те, що порогом протікання можна керувати не лише змінюючи товщину підшару, але і вибором матеріалу, який використовується у якості підкладки, оскільки значення d_c для плівок міді, нанесених на різні підшари однакової товщини, є різними [149-153]. Для термостабілізованих при 300 К та 370 К плівок отримано залежності подібного характеру, однак з іншими числовими параметрами [150]. Зокрема, як зазначається в [152] у плівках міді, нанесених на чисту поверхню скла та відпалених при 370 К, d_c = 10,5 нм, а γ = 1,5, що є свідченням переважаючого впливу об'ємного формування плівки металу (3D – перколяція). Оцінка величини показника степеня γ перколяційної залежності здійснена з точністю не гіршою $\Delta\gamma$ = 0,01, оцінка d_c здійснена з точністю не гіршою за 0,1 нм.

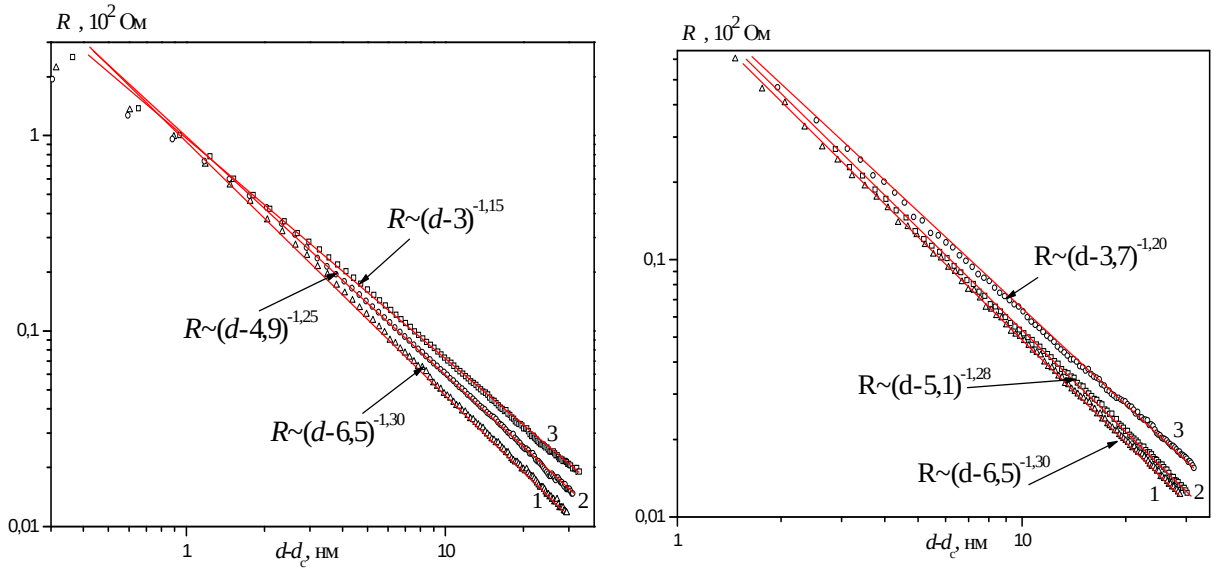
Аналогічні дослідження проведено з плівками марганцю [154], нанесеними на чисту поверхню скла та поверхню скла, покриту підшаром германію та алюмінію товщиною (рис.3.31 та рис.3.32). Поява провідності у плівках марганцю, нанесених на підшар алюмінію, відбувається швидше при d_c = 1,7 нм, ніж у плівках марганцю, нанесених на підшар германію (d_c = 2 нм), в той час як у плівках марганцю на поверхні чистого скла d_c = 2,6 нм. Проте, в області більших товщин d > 10 нм питомий опір плівок марганцю, осаджених на підшар алюмінію, є меншим ніж у плівках, осаджених на чисту скляну підкладку. Така поведінка може бути зумовлена шунтуванням острівців плівки марганцю ультратонкою плівкою алюмінію. На відміну від атомів Ge, які утворюють ковалентний зв'язок з атомами марганцю, атоми алюмінію достатньо слабо взаємодіють з атомами марганцю і не призводять до зміни лінійних розмірів кристалітів у плівці марганцю.

В табл. 3.5 подані значення d_c для плівок досліджуваних металів, нанесених на поверхні чистого скла та підшарів германію масовою товщиною 0,5 нм. Зауважимо, що зміни d_c, обумовлені підшарами германію, сильніше проявляються у випадку плівок міді та золота, на відміну від плівок паладію та марганцю, в яких аналогічні зміни суттєво менші. Такий результат був очікуваним, оскільки температури плавлення золота (1336 К) і міді (1357 К) суттєво менші за температури плавлення марганцю (1517 К) та паладію (1825 К) [121]. Внаслідок таких відмінностей температур плавлення рухливості атомів марганцю і паладію на поверхні підкладки в ідентичних умовах є меншими за рухливості атомів міді і золота.



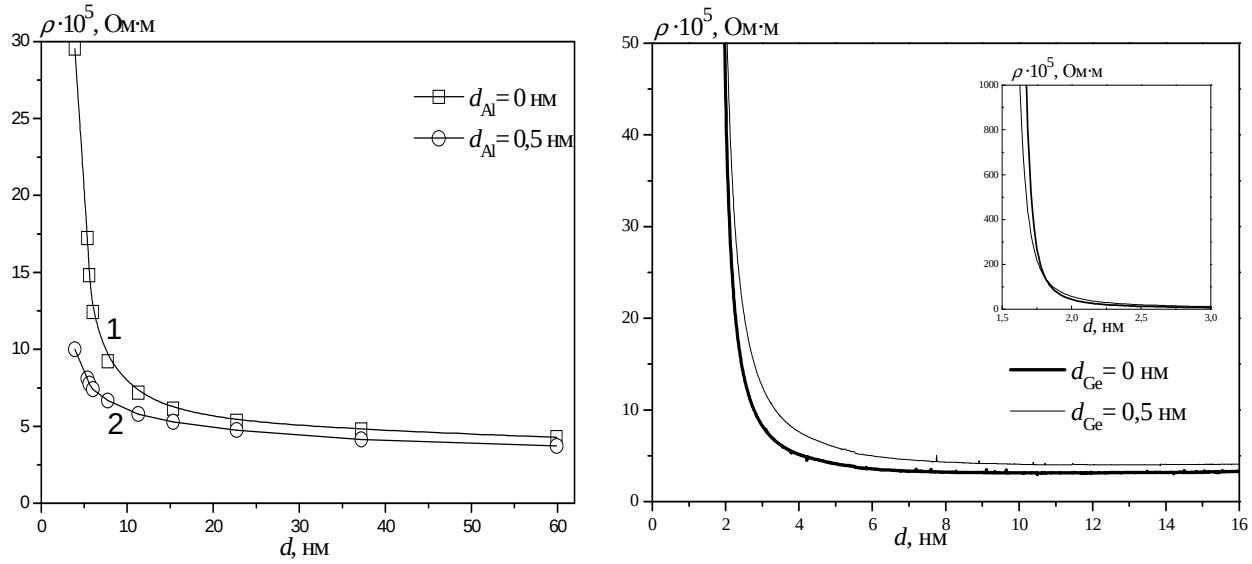
а) б)

Рис.3.29 Залежність опору $R_{\square}$ плівок міді від товщини d при T = 78 К. Підкладка 1 – чиста поверхня скла, 2 – поверхня скла, покрита підшаром кремнію (а) або сурми (б) масовою товщиною 1 нм, 3 – поверхня скла, покрита підшаром кремнію (а) або сурми (б) масовою товщиною 3 нм.



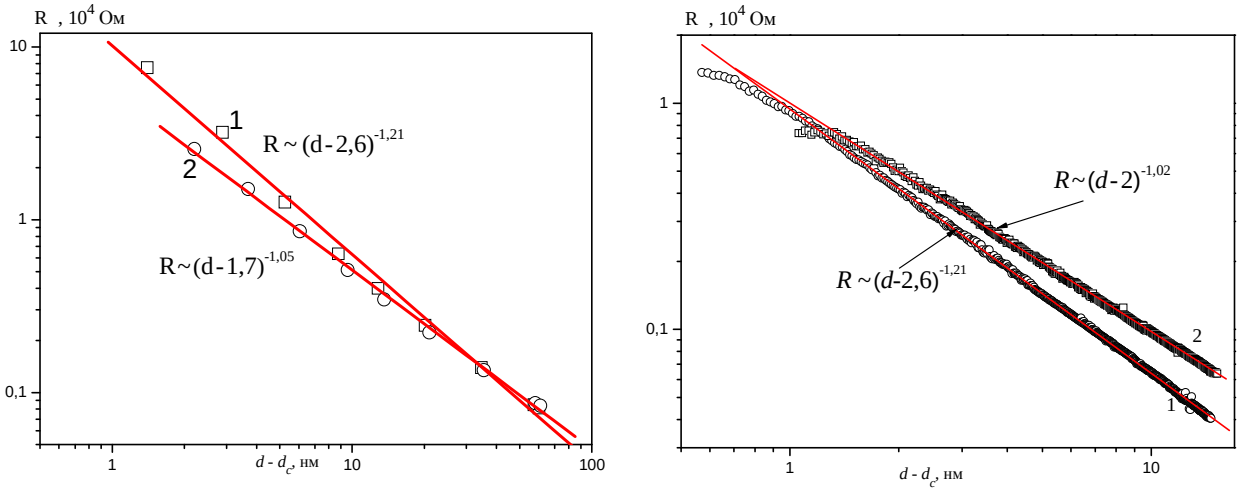
а) б)

Рис.3.30 Залежність $R_{\square}$ від $(d\text{-}d_c)$ у логарифмічному масштабі для плівок міді при 78 К. Крива 1 – плівка осаджена на чисту поверхню скла, крива 2 – поверхня скла, покрита підшаром кремнію (а) або сурми (б) масовою товщиною 1 нм. 3 – поверхня скла, покрита підшаром кремнію (а) або сурми (б) масовою товщиною 3 нм.



а) б)

Рис.3.31 Залежність питомого опору ρ плівок марганцю від товщини d при Т = 78 К. Крива 1 – чиста поверхня скла, 2 – поверхня скла, покрита підшарами алюмінію (а), германію (б) масовою товщиною 0,5 нм.



а) б)

Рис.3.32 Залежність $R_{\square}$ від (d-d_c) у логарифмічному масштабі для плівок марганцю при 78 К. Крива 1 – чиста поверхня скла, 2 – поверхня скла, покрита підшаром алюмінію (а), германію (б) масовою товщиною 0,5 нм.

Тенденція до формування електричносуцільних шарів у плівках важкоплавких металів відома з аналізу відомих з літератури експериментальних робіт [1, 155-157]. Зокрема для плівок платини в роботах Гофмана і Вансеі [70] отримано дані, з яких випливає, що в умовах надвисокого вакууму електричносуцільний шар металу, конденсованого на поверхню скла, виникає

при товщинах d_c рівних 1,5 - 2 нм. Подібний результат отримано нами при конденсації паладію на поверхню скла при T = 78 К або T = 300 К.

Таблиця 3.5

Величина параметру d_c (нм) плівок металів, нанесених при T = 78 К на поверхню скла та на поверхню підшару германію масовою товщиною 1 нм

метал	d_{Ge} = 0 нм, нм	d_{Ge} = 1 нм, нм
Cu	6,5	3,5
Au	6,0	3,6
Mn	2,6	1,8
Pd	2,5	1,9

На рис. 3.33 подано результати дослідження опору плівок паладію, нанесених на чисту поверхню скла та на поверхню підшару германію масовою товщиною 1 нм, при температурі конденсації T = 300 К. Як видно з рисунка, перколяційна товщина $d_c \sim 1{,}5$ нм у плівках, нанесених на підшар германію, менша за товщину $d_c = 2{,}5$ нм, отриману для плівок, нанесених на чисту поверхню скла. Таким чином, використання поверхні підшару германію в якості підкладки для формування плівок паладію при температурі конденсації T = 300 К також дозволяє змінити величину d_c у порівнянні з плівками металів, нанесених на чисту поверхню скла.

Структурні дослідження показали, що плівки паладію, нанесені при T = 300 К на поверхню скла і поверхню підшару германію, є полікристалічними шарами металів з гранецентрованою кристалічною ґраткою, параметри якої у межах точності експерименту аналогічні параметрам ґратки масивних металів. Середні лінійні розміри кристалітів (8-11 нм у плівках паладію, нанесених на поверхню скла, та 6-8 нм у плівках паладію, нанесених на поверхню підшару германію) не залежать від товщини плівок, принаймні до товщин 40-50 нм,. Величина d_c близька до 2-3 нм отримується також для плівок паладію, нанесених на поверхню скла при T = 78 К і термостабілізованих низькотемпературним прогрівом при 370 К.

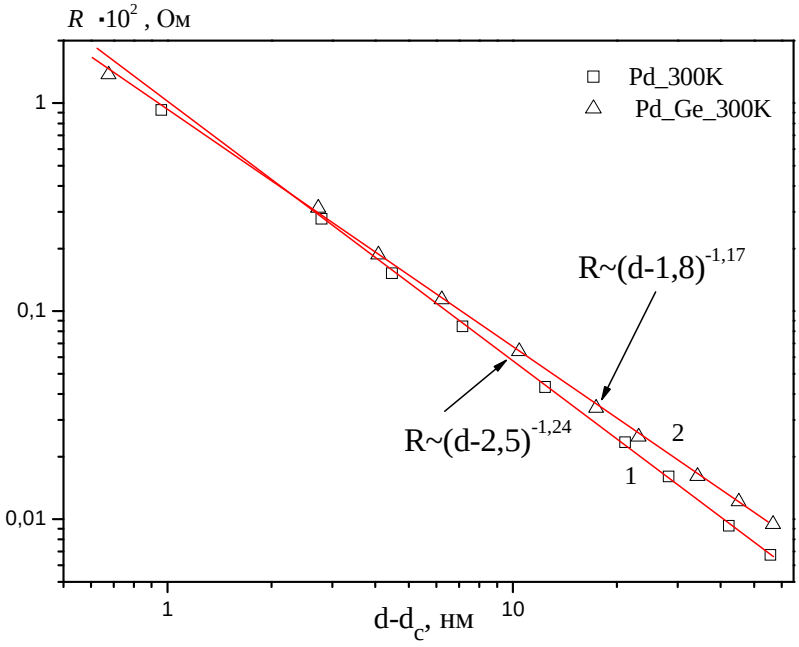


Рис.3.33 Залежність $R_{\square}$ від (d-d_c) у логарифмічному масштабі для плівок паладію при T = 300 К. Крива 1 – плівка осаджена на чисту поверхню скла, крива 2 – плівка, осаджена на поверхню скла, покриту підшаром германію масовою товщиною 1 нм.

Існує загальноприйнята думка, що електропровідність металевих плівок на поверхні діелектриків виникає при товщинах близько 5 нм [143]. Таке твердження суперечить отриманим нами результатам, а також результатам роботи [70]. Можна стверджувати, що у плівках металів нанесених в умовах надвисокого вакууму на добре очищенні підкладки, що виключає можливість утворення поверхневих з'єднань з агресивними речовинами, адсорбованими поверхнею підкладки, електрична провідність виникає при товщинах менших за 5 нм.

Для прикладу, на рис.3.34 і рис.3.35 показані розмірні залежності $R_{\square}\cdot = R_{\square}(d)$ та $ln(R_{\square})$ від $ln(d\text{-}d_c)$ відповідно для плівок паладію, нанесених на підкладку скло чи NaCl. З рисунків видно, що величина d_c плівок металів, нанесених на чисту поверхню скла, дещо нижча за величину d_c плівок, нанесених на чисту поверхню NaCl. Дане явище може бути пояснене

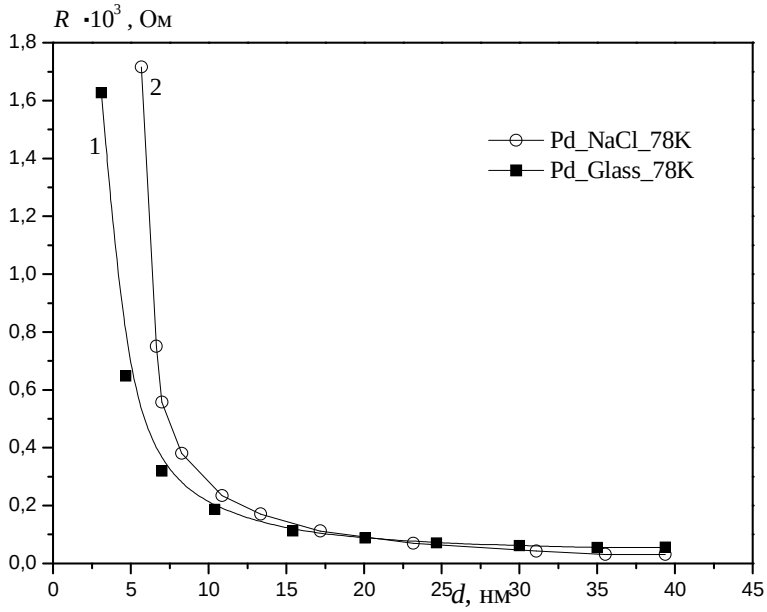


Рис.3.34 Розмірні залежності $R_{\square}\cdot = R_{\square}(d)$ плівок паладію при Т = 78 К. Крива 1 – плівки осаджені на поверхню скла, крива 2 – плівки осаджені на скол кристалу NaCl.

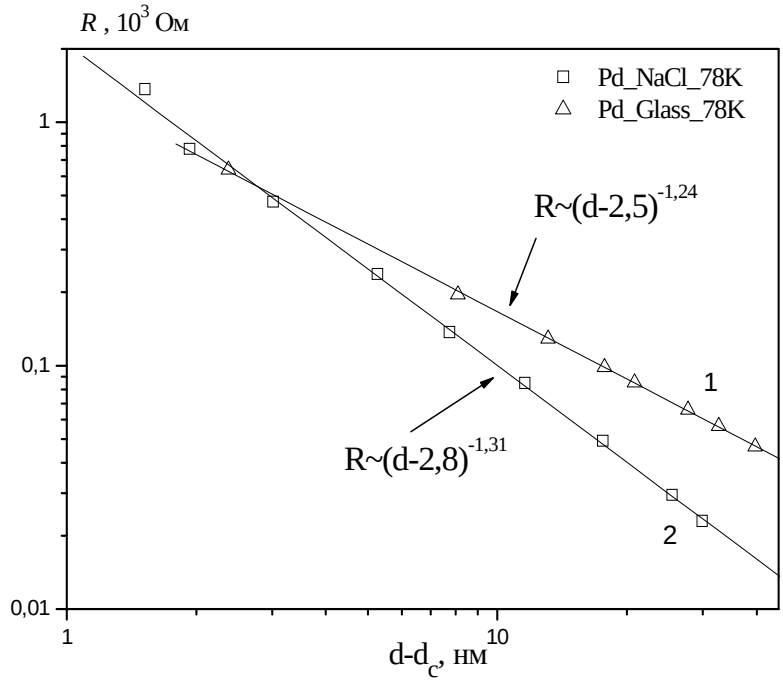


Рис.3.35 Залежність $R_{\square}\cdot$від $(d\text{-}d_c)$ у логарифмічному масштабі для плівок паладію при Т = 78 К. Крива 1 – плівки осаджені на поверхню скла, крива 2 – плівки осаджені на скол кристалу NaCl.

виникненням поверхневих неоднорідностей сколу кристалу за рахунок термічного травлення при прогріві експериментального пристрою до 400 °С

при отриманні надвисокого вакууму у скляному приладі. Кінцево, при великих товщинах плівок ($d > 40$ нм) питомий опір плівок паладію, нанесених на поверхню скла, перевищує питомий опір плівок, сформованих на поверхні сколу монокристалу хлористого натрію. Причиною цьому є орієнтуючий вплив поверхні кристалу при конденсації пари металу. Дане явище детально описане в роботах попередніх років, зокрема про нього згадується [33].

Властивості плівок невеликих товщин, зокрема міді і золота, ретельно вивчалися багатьма дослідниками, однак результати досліджень різних авторів суттєво відрізнялись між собою внаслідок існування проблем із забезпеченням належних вакуумних умов проведення експерименту та недостатнім контролем структурних особливостей плівкових зразків. Відомо, що на морфологію плівкових зразків досліджених металів (у першу чергу плівок міді) суттєво впливають особливості приготування плівок (температура підкладки, швидкість конденсації пари металу, температурний режим стабілізації плівок і т. ін.). Порушення режимів приготування зумовлює значні відхилення в експериментальних даних та погану їхню відтворюваність.

Згідно висновків, наведених в роботах по дослідженню перколяційних явищ [149-154,158,159] у металевих плівках та результатів дослідження розмірних залежностей опору та ТКО металевих плівок, слід очікувати, що реальна плівка стає електричносуцільною з чисто металевим характером електропровідності при товщинах порядку $d \geq (1{,}5\text{-}2{,}0)d_c$. Оскільки сучасні моделі явищ перенесення заряду в плівках металів розвинуті для електричносуцільних шарів речовини, можна стверджувати, що отриманий критерій є коректним.

Висновки до розділу 3

1. Режим “замороженої конденсації” пари (quench condensed) дозволяє отримувати суцільні однорідні полікристалічні шари металу з кристалічною ґраткою аналогічною кристалічній ґратці масивного

металу та незалежними від товщини плівки середніми лінійними розмірами, принаймні, до товщин 50 нм.

2. Виявлено можливість керування середніми лінійними розмірами кристалітів у металевих плівках шляхом підбору типу та товщин, попередньо нанесеного сурфактантного підшару, а тим самим створення провідних плівок з наперед заданими лінійними розмірами кристалітів.
3. Завдяки зменшенню середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках, нанесених на підшар поверхневоактивних речовин, у порівнянні з плівками, нанесеними на чисту поверхню скла, вдалось знизити товщину плівок d_c, що відповідає порогу протікання струму і таким чином створити ультратонкі електричносуцільні електропровідні плівки.
4. Застосована в роботі методика препарування плівок металів забезпечує формування суцільних металевих шарів в режимі 2D – перколяції, що свідчить про пошаровий ріст плівки та відсутність об’ємного росту коагулянтів.
5. На основі дослідження структури та температурного коефіцієнту опору встановлено, що при товщинах d = (1,5-2) d_c досліджувані плівки можна вважати електричносуцільними, що дає змогу пояснювати явища електронного перенесення в таких металевих шарах в рамках існуючих теорій розмірних явищ у плівках.

РОЗДІЛ 4
ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВКАХ МАРГАНЦЮ, ПАЛАДІЮ, ЗОЛОТА ТА МІДІ.

Результати дослідження структури та електропровідності нанорозмірних металевих плівок показали, що розвинута нами методика одночасного використання режиму “quench condenced” та поверхневоактивних речовин дозволяє отримувати електричносуцільні плівки металу товщиною в декілька нанометрів з наперед заданими властивостями. Проаналізуємо розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів отриманих нами нанорозмірних металевих зразків на основі класичних та квантових підходів до опису явищ перенесення заряду в металевих зразках обмежених розмірів для узагальнення отриманих експериментальних даних та створення методик приготування металоплівкових шарів з прогнозованими структурою та електричними властивостями.

Теоретичні моделі класичного та квантового розмірних ефектів базуються на припущенні, що металева плівка у площині, паралельній підкладці, є суцільним однорідним ізотропним шаром Зоммерфельдівського вільноелектронного металу деякої товщини d. Зовнішні поверхні плівки, одна з яких контактує з підкладкою, а інша – з вакуумом або газовим середовищем, можуть бути атомно гладкими (підхід Фукса - Зондгеймера та моделі внутрішнього розмірного ефекту Майадаса - Шацкеса і Тельє - Тосе - Пішара [61-64]) або з наявними на них неоднорідностями більших розмірів, однак лінійні параметри цих неоднорідностей (середня амплітуда нерівностей, середньоквадратична неоднорідність товщини і т.ін.) є величинами малими у порівнянні з товщиною d плоскопаралельної частини шару (моделі Намба, Віссмана та квантові моделі). Вважається, що електронна структура металу залишається незмінною в усьому діапазоні товщин.

Однією з фундаментальних проблем використання теоретичних моделей квантових і класичних розмірних ефектів у металах є відповідність електронної структури плівки електронній будові масивного металу, оскільки всі відомі моделі побудовані саме на постулюванні такої відповідності. З описаних у [160-164] результатів дослідження питомого опору та термо-е.р.с. плівок міді, золота, нікелю та паладію випливає, що для електричносуцільних плівок згаданих металів модельні уявлення теорій квазікласичного розмірного ефекту придатні для надійного кількісного опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок металів принаймні для товщин, що перевищують 4-5 нм для плівок Ni і Pd та для товщин, що перевищують 5-6 нм для плівок Cu і Au. Отриманий результат дозволяє стверджувати, що принаймні до згаданих товщин електронна структура плівок залишається ідентичною електронній будові масивного металу. В усіх теоріях вважається, що обмеження товщини шару не впливає на його електронну будову. Вплив зовнішніх поверхонь на електронну структуру в теоріях квантового розмірного ефекту враховується як збурення, яке викликає появу додаткових дискретних станів електронів. З точки зору теоретичних моделей такий підхід достатньо добре обґрунтований теоретичними розрахунками електронної будови монокристалічних плоскопаралельних шарів, виконаних різними методами у відносно великій кількості робіт. Проаналізуємо деякі з них.

Електронна структура та електропровідність плівок міді і золота товщиною від 1 до 32 атомних шарів вивчені в роботах [91]. Для розрахунків використано ліанеризоване кінетичне рівняння Больцмана в наближені часу релаксації, яке розв’язане з допомогою теорії функціоналу густини. Показано, що помітні зміни енергії Фермі мають місце в модельних шарах, товщина яких не перевищує 5-6 атомних шарів. У роботах [165, 166] методом функціоналу густини розрахована енергія Фермі ультратонких плівок міді і золота. Показано, що в плівках цих металів енергія Фермі ε_F електронів

досягає величин близьких до ε_F масивного металу при товщинах 4-5 атомних шарів.

Подібні висновки отримано і в інших теоретичних роботах, зокрема в роботах, у яких здійснено розрахунок поверхневої енергії та роботи виходу плівок ряду металів (Al, Rh, Au, Li та ін.) [88-90]. Таким чином з аналізу теоретичних робіт можна зробити висновок, що в суцільних плівках металів з кубічною кристалічною ґраткою товщиною більшою за 5 атомних шарів їхня електронна будова ідентична електронній структурі масивних металів [167].

Експериментальне підтвердження цього висновку можна одержати з дослідження кінетичних явищ у плівках та з результатів дослідження зразків методом фотоелектронної спектроскопії. Зауважимо, що інформація, отримана при дослідженні лише електропровідності плівок, недостатньо повна.

4.1 Квазікласичні підходи до опису явищ перенесення заряду в нанорозмірних плівках металів.

4.1.1 Вплив класичного розмірного ефекту на явища перенесення заряду в нанорозмірній плоскопаралельній плівці металу.

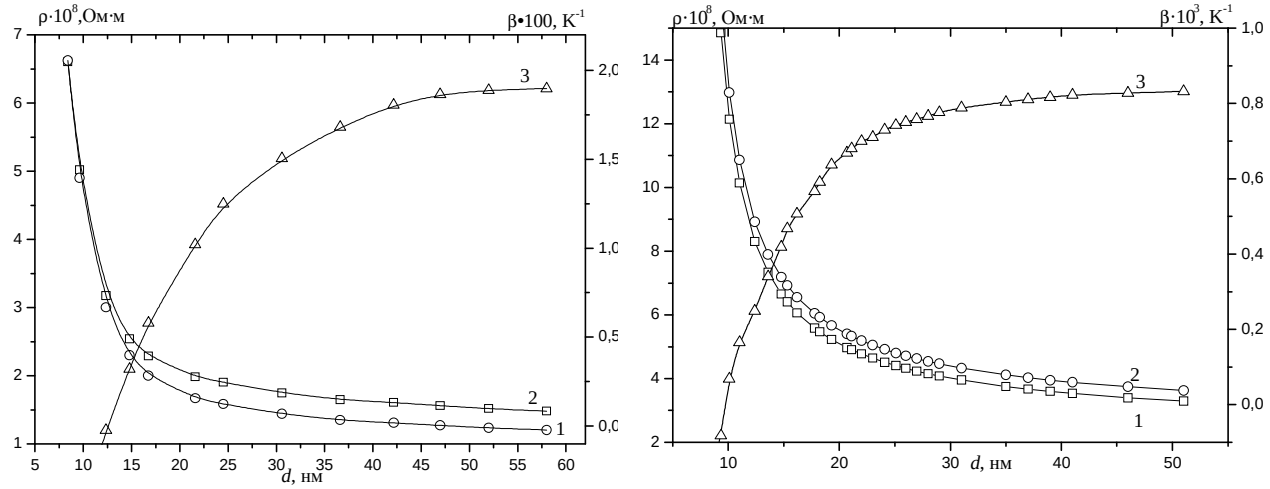
На рис.4.1 та рис.4.2 подано результати дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ та температурного коефіцієнту опору β свіжонанесених на охолоджене до T = 78 К оплавлене полірoване скло плівок золота та міді. Зауважимо, що для свіжонанесених плівок міді та золота вимірювання температурного коефіцієнту опору проводилося в діапазоні температур від 78 К до 90 К.

У першому наближенні трактування експериментальних результатів (рис.4.1) проведемо на основі теорії Фукса-Зондгеймера [29,30]. У цьому випадку дані розмірні залежності доцільно перетворити в лінійні відповідним перетворенням координат. В результаті вирази (1.6) і (1.7) набудуть наступного вигляду:

$$\rho(d)d = \rho_{\infty}d+3\rho_{\infty}\lambda(1-p)/8, \quad (4.1)$$

$$\beta(d)d = \beta_{\infty}d-3\beta_{\infty}\lambda(1-p)/8. \quad (4.2)$$

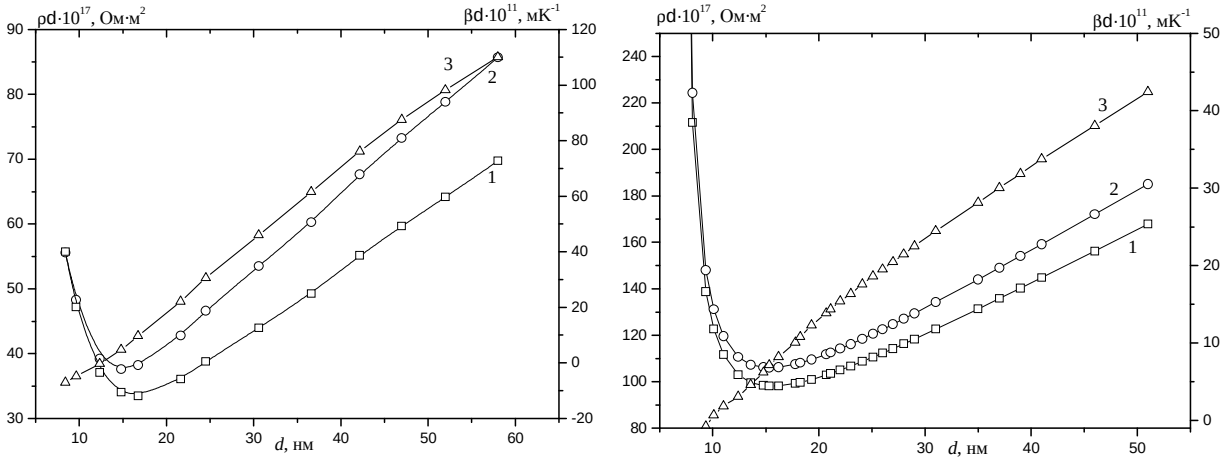
Результати аналізу експериментальних даних, зображених на рис.4.1 з допомогою моделі Фукса-Зондгеймера, подано на рис.4.2. Як видно з рисунків, згадані залежності в ділянці товщин плівок $d > 10\text{-}15$ нм є дійсно лінійними. Лінійність залежностей $\rho d = f(d)$ та $\beta(d)d$ є непрямим доказом незмінності середніх лінійних розмірів кристалітів плівки при зміні її товщини. Якісно подібні розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів отримано для всіх досліджуваних плівок, нанесених на чисту поверхню скла та на поверхню скла, попередньо покриту підшарами поверхнево активних речовин (Ge, Si або Sb). Однак, як видно з рис. 4.3, у випадку нанесення плівок паладію на сурфактантиний підшар (в даному випадку в якості сурфактанту використано германій) криві $\rho = \rho(d)$ та $\beta = \beta(d)$ зсуваються в область менших товщин, а при $d > 7\text{-}15$ нм значення величин ρ плівки паладію, нанесеної на сурфактантний підшар, вищі за ρ плівки паладію, нанесеної на скло.



а) *б*)

Рис.4.1 Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів свіжонанесених Т = 78 К плівок золота (а) та міді (б) на поверхні полірованого скла: 1 – $\rho(d)$ при $T_{вим}$ = 78 К; 2 – $\rho(d)$ при $T_{вим}$ = 90 К; 3 – $\beta(d)$ для діапазону температур 78 – 90 К.

Як вже згадувалось [33,34], точність оцінки ρ_∞ з допомогою отриманих виразу (4.1) не гірша за 2-3 % для електричносуцільних плоскопаралельних плівок, товщина яких $d \geq (0{,}1\text{-}0{,}2)\lambda$.



а) *б*)

Рис.4.2. Розмірні залежності $\rho(d)d = f(d)$ та $\beta(d)d = f(d)$ плівок золота (а) та міді (б), нанесених при Т = 78 К на чисту скляну підкладку. 1 – $\rho(d)$ при $T_{вим}$ = 78 К; 2 – $\rho(d)$ при $T_{вим}$ = 90 К; 3 – $\beta(d)$ для діапазону температур 78 – 90 К.

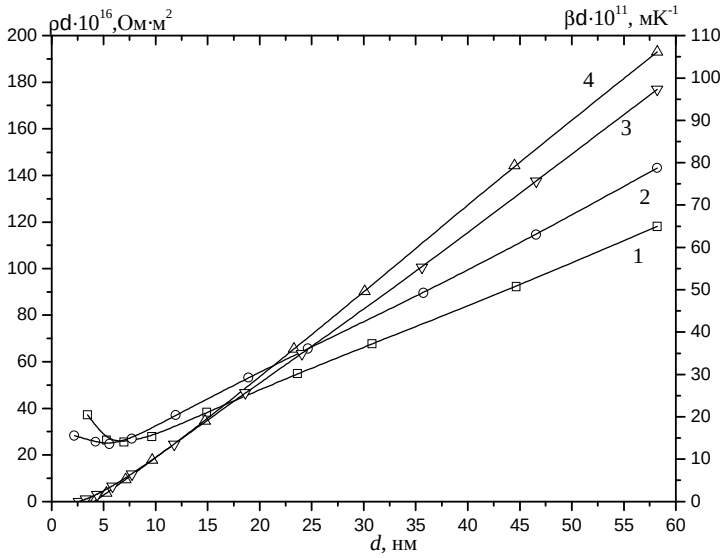


Рис.4.3. Розмірні залежності $\rho(d)d = f(d)$ та $\beta(d)d = f(d)$ плівок паладію, нанесених при Т = 78 К на чисту скляну підкладку (крива 1,3) та на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм (крива 2,4).

Аналіз отриманих нами експериментальних даних показує, що у всіх експериментальних залежностях типу $\rho(d)d$ і $\beta(d)d$ наявні лінійні ділянки.

Характеристикою цих ділянок є параметри ρ_∞ і β_∞, які співпадають з нахилом відповідних лінійних ділянок, та величина $3\lambda(1-p)/8$, яка дорівнює відрізкам, що відсікають на осі абсцис від початку координат продовженням лінійних ділянок до осі абсцис. Згідно з сучасними уявленнями про розсіювання електронних хвиль поверхнями слід вважати, що відбивання електронної хвилі поверхнею дрібнокристалічної невпорядкованої плівки не може бути когерентним. В результаті параметр дзеркальності поверхневого відбивання p носіїв струму близький до нуля. Тому відрізки, які відсікаються на осі абсцис продовженнями згаданих лінійних ділянок на залежностях $\rho(d)d$ (4.1) та $\beta(d)d$ (4.2), з точністю до множника 3/8 співпадають з величиною λ. Згадана величина є середньою довжиною вільного пробігу носіїв струму в плівці безмежної товщини. Зауважимо, що ρ_∞ та β_∞ в певному сенсі є характеристиками ступеня досконалості шару безмежної товщини $d \to \infty$, оскільки вони характеризують об'ємне розсіювання носіїв струму в такому шарі. Результати розрахунку величин ρ_∞, β_∞ і λ з отриманих експериментальних даних наведено в таб.4.1.

Таблиця 4.1

Параметри перенесення заряду в свіжонанесених при T = 78 К плівках металів, осаджених на поліроване скло.

Метал	$\rho_\infty \cdot 10^8$, Ом·м	$\beta_\infty \cdot 10^3$, $К^{-1}$	λ, нм
Mn	320	0,15	9
Pd	41	1,84	10
Cu	10,6	1,22	15
Au	10,1	1,33	10

Питомий опір ρ_∞ плівок безмежної товщини зростає зі збільшенням товщини сурфактантого підшару, а температурний коефіцієнт опору β_∞ та середня довжина вільного пробігу λ при цьому зменшується. Подібна поведінка розмірних залежностей питомого опору плівок металів, нанесених

на сурфактантні підшари, спостерігається і для всіх інших досліджених систем сурфактант-метал. Для прикладу на рис.4.4 показано зміни питомого опору ρ_∞ та середньої довжини вільного пробігу λ термостабілізованих плівок міді при наростанні товщини підшарів сурми або германію. Причина спостережуваних ефектів очевидна: при формуванні плівок на поверхні сурфактантних підшарів середні лінійні розміри кристалітів D менші за середні лінійні розміри кристалітів D у плівках, нанесених на чисте скло, що, в свою чергу, призводить до зростання відносного та абсолютного внеску зерномежового розсіювання в сумарне розсіювання носіїв струму в плівці.

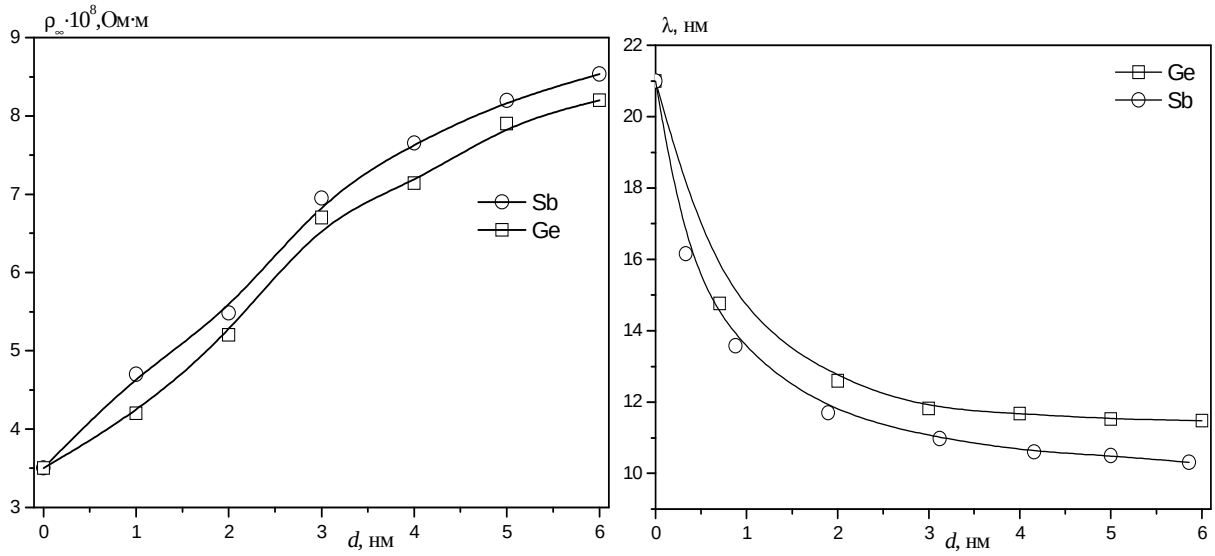
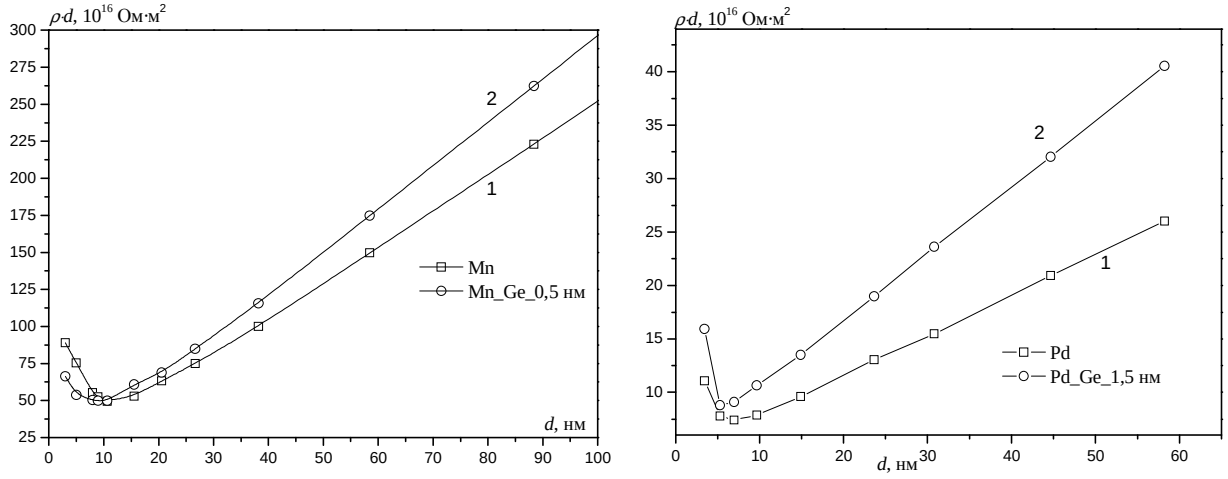


Рис.4.4. Залежність питомого опору ρ_∞ та довжини вільного пробігу λ термостабілізованих при Т = 300 К плівок міді від масової товщини підшарів сурми та германію.

Якісно подібні залежності отримано для термостабілізованих плівок Mn, Pd, Cu та Au на підшарах досліджуваних поверхнево активних речовин. Вигляд розмірних залежностей питомого опору ρ та температурного коефіцієнту опору β термостабілізованих плівок у цілому нагадує вигляд розмірних залежностей цих величин, отриманих для свіжонанесених плівок. У кількісному сенсі між згаданими даними існують суттєві відмінності. У першу чергу це стосується товщин d, при яких плівка стає електричносуцільною. Тобто товщин, починаючи з яких температурний коефіцієнт опору стає позитивним ($\beta > 0$). На рис.4.5 для прикладу наведено

залежності $\rho(d)d = f(d)$ термостабілізованих плівок марганцю (T = 300 К) та паладію(T = 370 К). Аналогічні результати були отримано для кінетичних коефіцієнтів плівок міді та золота, термостаблізованих при T = 300 К. Результати розрахунку величин ρ_∞, β_∞, λ для термостабілізованих плівок металів подано в табл. 4.2. Очевидними відмінностями наведених даних від даних, отриманих для свіжонанесених плівок, є вищі значення λ, менші величини ρ_∞ та більші величини β_∞ для термостабілізованих плівок у порівнянні з аналогічними величинами, що характеризують свіжонанесені плівки. Для термостабілізованих плівок спостерігається також більші товщини d, при яких має місце зміна знаку температурного коефіцієнта опору β. Аналогічні зміни спостерігаються для плівок золота, марганцю та паладію, нанесених на сурфактантні підшари. Як видно з табл. 4.2 величина ρ_∞ термостабілізованих плівок менша за відповідний параметр свіжонанесених плівок. Це є підтвердженням того факту, що при термостабілізації в плівці відбувається перехід до менш дефектних структур.



а) *б*)

Рис.4.5 Залежності $\rho(d)d = f(d)$ для термостабілізованих плівок марганцю (T = 300 К) та паладію (T = 370 К), нанесених на чисту скляну підкладку (крива 1) та на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм (крива 2).

В області малих товщин має місце відхилення експериментальних даних від лінійних апроксимацій, яке може бути пояснене як результат невідповідності будови плівки моделі плоскопаралельного шару. Відомо, що

плівка складається з кристалітів, лінійні розміри D яких у даному діапазоні товщин сумірні товщині плівки ($D \sim d$). Це в свою чергу призводить до існування нерегулярностей товщини макроскопічного масштабу.

Таблиця 4.2

Параметри перенесення заряду у термостабілізованих (T = 300 К (Cu, Au та Mn), T = 370 К(Pd)) плівках металів, осаджених на поліроване скло. $T_{вим}$ = 300 К

Метал	$\rho_\infty \cdot 10^8$,Ом·м	$\beta_\infty \cdot 10^3$, $К^{-1}$	λ, нм
Mn	249	0,15	11
Pd	13,8	2,8	34
Cu	3,5	3,2	21
Au	3,1	3,8	32

З аналізу залежностей $\rho(d)d = f(d)$ також видно, що лінійні ділянки згаданих залежностей свіжонанесених плівок простягаються до менших товщин плівок, ніж для плівок термостабілізованих. На завершення аналізу явищ перенесення заряду у термостабілізованих плівках зауважимо, що для плівок металів, нанесених на сурфактантні підшари отримано якісно подібні результати. Кількісні відмінності між даними отриманими для термостабілізованих плівок, нанесених на скло та на сурфактантний підшар будуть пояснені з допомогою врахування впливу внутрішнього розмірного ефекту на перенесення заряду в плівках металів.

4.1.2 Вплив внутрішнього розмірного ефекту на явища перенесення заряду в нанорозмірній плоскопаралельній плівці металу.

Розраховані з експериментальних даних величин ρ_∞, β_∞, для плівок безмежної товщини відрізняються від величин ρ_o, β_0, що характеризують масивні (монокристалічні чи крупнокристалічні) металічні зразки. Зокрема, у

всіх випадках $\rho_\infty > \rho_o$ та $\beta_\infty < \beta_o$. Причиною цьому є вища дефектність будови полікристалічної плівки в порівнянні з будовою масивних тіл. Основними об'ємними розсіюючими об'єктами в дрібнокристалічній плівці є межі зерен (кристалітів), оскільки середній вільний пробіг носіїв струму λ сумірний середнім лінійним розмірам кристалітів D. У цьому випадку внесок зерномежового розсіювання носіїв струму суттєвий, що й призводить до значних змін кінетичних коефіцієнтів. Розсіювання електронної хвилі при перетині межі кристаліта носить квантовий характер, а тому цей процес можна описати в імовірнісному трактуванні шляхом введення параметрів типу ймовірності міжзеренного тунелювання t. При цьому розгляді слід пам'ятати, що міжзеренна межа є статичним дефектом. В оглядовій частині роботи відзначалось, що вивченню міжзеренного тунелювання носіїв струму присвячена значна кількість теоретичних робіт, результати яких успішно використовувались для пояснення експериментальних даних багатьма дослідниками.

Найзручнішим для порівняння з експериментальними даними виявились вирази, отримані в роботах Телье, Тосе і Пішара [61-64]. Розглянемо співвідношення, які пов'язують параметри масивних монокристалічних зразків ρ_o, β_o, λ_o з відповідними величинами ρ_∞, β_∞, і λ, що характеризують плівку безмежної товщини. В теорії Телье, Тосе і Пішара [61-64]

$$\rho_\infty/\rho_0 \approx 1+3(\lambda_0/D)[(1-t)/(1+t)], \qquad (4.3)$$

$$\beta_0/\beta_\infty \approx 1+3(\lambda_0/D)[(1-t)/(1+t)], \qquad (4.4)$$

де t – ймовірність міжзереного тунелювання.

З виразів (4.3) та (4.4) випливає, що $\rho_\infty\beta_\infty \approx \rho_0\beta_0$. Зауважимо, що дана рівність повинна виражати факт придатності правила Маттіссена для опису зерномежового розсіювання, як розсіювання статичними дефектами, якими і є межі зерен.

Розглянемо детальніше пояснення впливу зерномежового розсіювання на перенесення заряду з допомогою теорії Т-Т-П [61-64]. Відомо, що модель

Т-Т-П розвинута для полікристалічних плівок, які складаються з блоків-зерен кубічної форми і в товщину плівки d вкладається певна скінченна кількість блоків. В [35] проаналізовано дані, отримані в багатьох експериментальних роботах і показано, що результати розрахунку в рамках моделі Т-Т-П [61-64] достатньо добре узгоджуються між собою. Результати розрахунку параметрів перенесення заряду у термостабілізованих плівках, нанесених на поверхню скла, отримані в нашій роботі, є наступними: для плівок Mn $t = 0{,}70$, для плівок Pd $t = 0{,}75$, для плівок Cu $t = 0{,}69$, для плівок Au $t = 0{,}84$. Розрахунок параметрів t, виконаний на основі результатів вимірювання питомого опору ρ при температурах у межах від 78 К до 370 К також показав, що величини t в межах точності оцінки ($\Delta t \leq 0{,}05$) для термостабілізованих плівок мають більше значення, ніж для свіжонанесених металевих плівок. Це є очевидним, оскільки згідно з [126-128] низькотемпературна термостабілізація металевих плівок не призводить до структурних змін, в тому числі до зміни розміру зерна, а збільшення значення величини t зумовлене низькотемпературним заліковуванням дефектів міжкристалітних границь.

Вплив зерномежового розсіювання на перенесення заряду в плівках металів, нанесених на сурфактантний підшар, подібний до аналогічного впливу зерномежового розсіювання на властивості плівок, нанесених на скло. У кількісному сенсі відмінності параметрів перенесення заряду в плівках, нанесених на скло та на поверхню сурфактанту, повинні бути суттєвими, оскільки вплив сурфактанту на структуру плівок металу призводив до зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів D у площині, паралельній підкладці. Підтвердимо сказане на основі аналізу результатів кількісних розрахунків, здійснених з допомогою виразів теорії Тельє-Тосе-Пішара. В табл.4.4 наведено результати розрахунку параметрів перенесення заряду в плівках міді, нанесених на скло та скло, покрите підшарами сурфактантів різної товщини та природи.

Таблиця 4.3

Питомий опір ρ_∞ та кінетичні параметри λ, t термостабілізованих плівок міді, нанесених на скло та скло попередньо покрите підшаром сурфактанту. Вимірювання проведено при T = 300 К.

Підкладка	Скло	d_{Sb} 1 нм	d_{Sb} 2 нм	d_{Ge}, 1 нм	d_{Ge}, 2 нм	d_{Ge} 3 нм	d_{Ge}, 4 нм	d_{Ge}, 5 нм	d_{Ge}, 6 нм	d_{Si}, 1 нм	d_{Si}, 3 нм
$\rho_\infty \cdot 10^8$, Ом·м	3,5	4,7	5,3	4,2	5,2	6,7	7,1	7,9	8,2	4,4	6,2
λ, нм	21	15	13	16	14	12	11	10,5	10	14	13
t	0,69	0,68	0,62	0,62	0,67	0,64	0,67	0,67	0,62	0,64	0,63

Подібні результати отримано для плівок золота, нанесених на скло, покрите підшарами сурми, германію та кремнію. Характерною особливістю отриманих даних є стабільність (у межах згаданої вище точності розрахунку) величин t незалежно від вибору матеріалу та товщини підшару сурфактанту, а, таким чином, від лінійних розмірів кристалітів. Цей результат підтверджує факт відсутності дифузії матеріалу сурфактанту в міжзеренні межі. У випадку відсутності дифузії матеріалу сурфактанту незалежність величини t від середніх лінійних розмірів кристалітів D має місце в достатньо широкому інтервалі D ($5\ \text{нм} \le D \le 30\ \text{нм}$). Це свідчить про незначні можливі зміни енергетичного спектра електронів, зумовлені розмірним квантуванням. Тому, на нашу думку, залежність t від розмірів D, яка обговорювалась в деяких експериментальних роботах і трактувалась як можливість уточнення моделі Т-Т-П, є результатом впливу адсорбованих міжзеренними межами хімічно активних компонентів залишкових газів на умови тунелювання електронів. Зауважимо, що у проведених нами дослідженнях в умовах статичного надвисокого вакууму подібна адсорбція практично відсутня, оскільки парціальні тиски таких компонентів менша за 10^{-9} Па [168]

На завершення обговорення впливу сурфактантних підшарів на перенесення заряду в плівках металів зауважимо, що модельні уявлення Тельє-Тосе-Пішара достатньо добре описують внутрішній розмірний ефект у плівках марганцю, паладію, золота та міді.

4.2.3 Вплив макроскопічних поверхневих неоднорідностей на перенесення заряду в плівках. Моделі Намба та Віссмана.

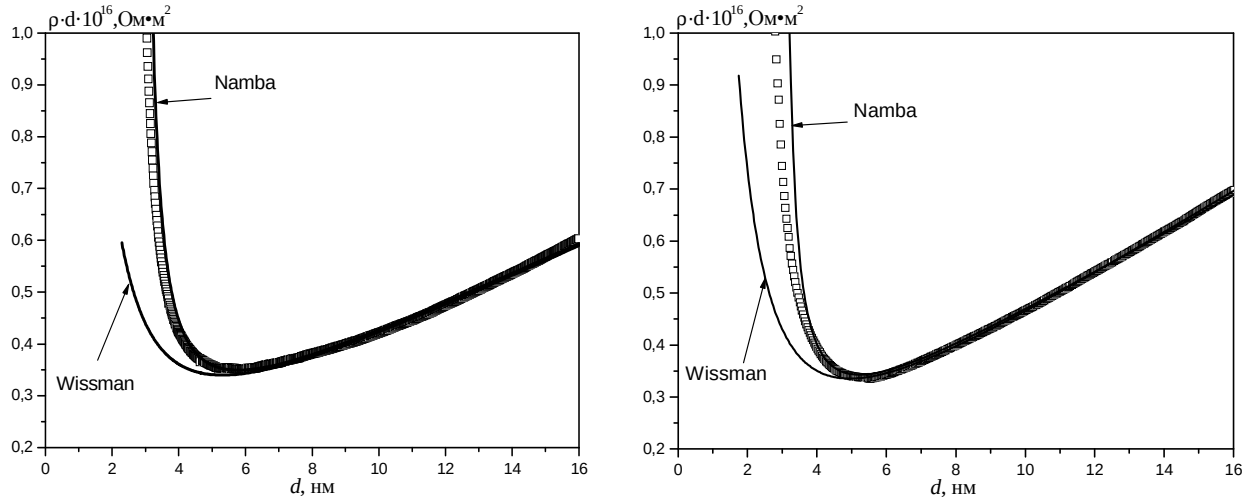
Відхилення ходу експериментальних залежностей $\rho(d)$ від передбаченого теоретичними кривими в області малих товщин плівок $d < 7$-12 нм може бути зумовлене або структурними змінами в плівці, що виникають за рахунок фазового розмірного ефекту, або невідповідністю структури реальної плівки моделі плоскопаралельного шару, покладеної в основу теорії Фукса-Зондгеймера [29-31].

На основі проведених нами структурних досліджень та за результатами детального вивчення процесів зародження і росту плівок металів можна стверджувати, що в плівках металів, нанесених в умовах надвисокого вакууму на добре знегажені діелектричні підкладки, нерівноважні фази не спостерігаються при товщинах, більших за 2-5 нм. А поява аномальних фаз у плівках більшої товщини спричинена забрудненням поверхонь плівки молекулами залишкових газів або дифузії домішок з підкладки [168]. Це дало змогу стверджувати, що експериментально спостережуване швидше зростання питомого опору плівок при зменшенні їхньої товщини, ніж передбачує теорія [29-31], зумовлене впливом макроскопічних неоднорідностей поверхні, амплітуда яких h сумірна d.

Кількісний опис ходу залежності $\rho(d)d = f(d)$ в частині нелінійної ділянки може бути здійснений з допомогою виразів теоретичних моделей Намба [67] та Віссмана [68,69]. Згадані моделі розглядають одномірну задачу про перенесення заряду в шарі неоднорідної товщини. Підгоночним параметром у виразах теорії Намба є величина h, яка має сенс середньої

амплітуди макроскопічних поверхневих неоднорідностей, а у виразах теорії Віссмана величина $H_{\max}$ – максимальна амплітуда поверхневих неоднорідностей. У випадку синусоїдального відхилення поверхневих неоднорідностей від середнього значення товщини плівки металу зв'язок між $H_{\max}$ та h запишемо: $h \approx 0{,}707 H_{\max}$. Як згадувалось в огляді літератури, існування цих неоднорідностей призводить до виникнення макроскопічних нерегулярностей товщини d. В цьому випадку розмірні залежності $\rho(d)$ описуються наближеними виразами моделі Намба [67] (1.12) та моделі Віссмана [68,69] (1.13).

На рис.4.6 наведено експериментальні розмірні залежності $\rho(d)d$ плівок паладію, нанесених на чисте полірoване скло рис.4.6 *а*) та на скло, покрите підшаром германію масовою товщиною 1,5 нм (рис.4.6 *б*). На графіках суцільними лініями показані найближчі до експериментальних даних теоретичні криві, побудовані на основі виразів (1.12) і (1.13) з відповідним підбором параметра h та $H_{\max}$. З графіків видно, що крива, побудована на основі моделі Намба, достатньо добре описує хід експериментальної залежності $\rho(d)d$ від d в околі мінімуму цієї кривої. Хід кривої, побудованої на основі моделі Віссмана, при товщинах d, менших за d_{min}, суттєво відрізняється від експериментальних даних. Тому більш реальними є характеристики плівок, розраховані на основі виразу моделі Намба. Зауважимо, що при практичному використанні моделі Віссмана в діапазоні великих товщин дана модель не враховує внеску зерномежового розсіювання. В діапазоні малих товщин доцільним є використання наближеного виразу Намба, оскільки відношення $\frac{H_{\max}}{d}$ не може вважатися малою величиною, як це постулює модель Віссмана.

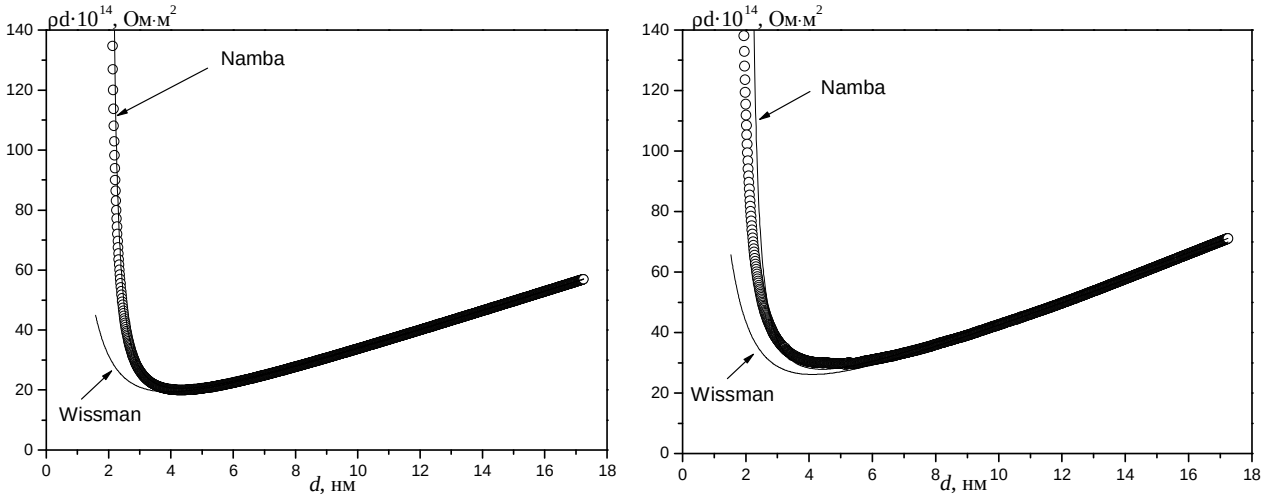


а) *б*)

Рис.4.6. Розмірні залежності $\rho(d)d$ плівок паладію, нанесених на чисте поліроване скло (а) та на скло, покрите підшаром германію масовою товщиною 1,5 нм (б).

Як ілюстрацію можливостей використання моделей Намба та Віссмана для опису розмірних залежностей електропровідності дуже тонких плівок на рис. 4.7 також наведено результати експериментального дослідження електропровідності плівок марганцю, свіжонанесених на охолоджену до 78 К чисту поверхню оплавленого полірованого скла (рис.4.7(*а*)) та на поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм (рис.4.7(*б*)). На рис.4.7 експериментальні дані показано точками, а теоретичні залежності Намба та Віссмана показані відповідно суцільними лініями.

Як видно з рисунків, у діапазоні великих товщин обидві теоретичні моделі в межах точності експерименту та розрахунків описують $\rho(d)$ майже однаково. Розрахунок величин, які впливають на $\rho(d)$, виконаний з використанням обох моделей, дає достатньо близькі результати, що підтверджує можливість їхнього надійного використання принаймні до товщин $8-10$ нм. Розбіжності виникають при менших товщинах, що зумовлене як недосконалістю моделей, так і особливостями балістичного перенесення заряду, тут пояснення можливе на основі квантовомеханічного підходу.



а) *б*)

Рис.4.7. Розмірні залежності $\rho(d)d$ плівок марганцю, нанесених на чисте поліроване скло (а) та на скло, покрите підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм (б).

Зауважимо, що якісно подібні розмірні залежності $\rho(d)$ було отримано для плівок золота та міді, свіжонанесених на підшари поверхневоактивних речовин різних товщин [149-152,169]. Використання поверхневоактивних речовин у якості підшарів призводить до зменшення амплітуди поверхневих неоднорідностей, про що свідчать отримані результати для h та $H_{\max}$, значення яких для плівок металів, нанесених на чисте скло, є більшими ніж для плівок, нанесених на скло, попередньо покрите підшаром германію.

В табл.4.4. наведено порівняння результатів розрахунку середньої h та максимальної $H_{\max}$ амплітуд макроскопічних неоднорідностей товщини, свіжонанесених металевих плівок здійсненого з допомогою виразів (1.12) та (1.13) з результатами прямого дослідження структури поверхні плівок з допомогою СТМ.

Як видно з табл.4.4, розраховані нами величини h для термостабілізованих плівок золота, міді, паладію та марганцю, нанесених на чисту поверхню скла, добре узгоджуються з відповідними величинами, отриманими з прямих СТМ досліджень плівок цих металів.

Таблиця. 4.4

Середні амплітуди макроскопічних неоднорідностей товщини *h* [67] та H_{max} [68,69] термостабілізованих металевих плівок, нанесених на чисту поверхню скла.

Плівка металу	Cu	Au	Mn	Pd
h, нм	6	6	2	2,9
H_{max}, нм	7,6	8,5	3	4,3
СТМ	6,5	6,2	2,4	3,4

4.3 Квантові підходи до опису явищ перенесення заряду в нанорозмірних плівках металів

Розбіжність між ходом експериментальних даних $\rho(d)$ та теоретичних кривих, отриманих з виразів (1.12) та (1.13) при подальшому зменшенні товщини плівок металів (рис.4.6 та рис.4.7), зумовлена недосконалістю моделей квазікласичного розмірного ефекту, зокрема, нехтуванням як структурними змінами у плівці металу, так і впливом розмірного ефекту на енергетичний спектр електронної підсистеми. Адже коли товщина плівки *d* стає сумірною довжині хвилі де Бройля λ_D електрона, енергетичний спектр електронів стає квазідискретними. У такому випадку проявляються особливості квантового розмірного ефекту. Тому кількісне пояснення експериментальних даних в цій ділянці товщин можливе з допомогою виразів теоретичних моделей квантового розмірного ефекту [170-176].

Згідно з квантовомеханічним підходом, на розмірних залежностях питомої провідності плівок повинні спостерігатись осциляції з періодом, який дорівнює половині довжини хвилі де-Бройля електрона. Ці осциляції зумовлені інтерференцією падаючих на поверхню та відбитих поверхнею плівки електронних хвиль [97], аналогічно до появи осциляцій, які спостерігаються у плівках напівпровідників та напівметалів [177,178]. У

реальних полікристалічних плівках металів експериментально осциляції звичайно не спостерігаються, що зумовлено як недостатньою чутливістю і точністю вимірювання величин (в першу чергу товщин плівки), так і тим фактом, що у металевій плівці лінійні розміри поверхневих неоднорідностей на відміну від плівок напівметалів та напівпровідників сумірні довжині хвилі де-Бройля електронів провідності ($h \approx \lambda_D$). Розміри неоднорідностей у плівках металів відповідних товщин не можуть вважатись малими у порівнянні з товщиною плівки. Важливо, що при товщинах плівок у декілька нанометрів реальна плівка не може вважатись однорідним суцільним зразком металу. Зазвичай у плівці існують тріщини та розриви, лінійні розміри яких близькі до її товщини d.

Особливістю експериментальних розмірних залежностей питомої провідності $\sigma(d)$ плівок в умовах прояву квантового розмірного ефекту є сильніша залежність σ від товщини плівки, ніж у випадку класичного розмірного ефекту. Причиною цьому є реалізація умов балістичного перенесення заряду, коли середня довжина вільного пробігу електронів в металі перевищує товщину плівки d, тобто $\lambda > d$, і тому просте зменшення d провокує зменшення ефективної довжини вільного пробігу, а отже і зменшення σ. Вплив поверхневого розсіювання носіїв струму на питому провідність реальної плівик можна оцінити введенням величини "залишкової провідності" σ_{res}, яка має сенс складової провідності обмеженої релаксацією носіїв струму при зіткненнях з поверхнею. Величину σ_{res} вводять як величину, обернену деякому залишковому питомому опору плівки $\sigma_{res} = 1/\rho_{res}$, де $\rho_{res} = \rho(d)-\rho_\infty$, а ρ_∞ – питомий опір плівки безмежної товщини, який можна оцінити з розмірних залежностей $\rho(d)$ у діапазоні товщин, що відповідають прояву квазікласичного розмірного ефекту. Виявилося, що залежність $\sigma_{res}(d)$ в умовах квазікласичного перенесення заряду є лінійною функцією товщини плівки $\sigma_{res}(d) \sim d$, а в умовах балістичного перенесення заряду розмірну залежність σ_{res} можна наближено виразити у вигляді степеневої функції d: $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$ (тут $2{,}1 \le \alpha \le 6$) [102]. З аналізу

експериментальних даних випливає, що величина α для плівок даного металу залежить від лінійних розмірів кристалітів та особливостей поверхневої шорсткості. При зменшені середніх лінійних розмірів D та амплітуди поверхневих неоднорідностей h показник степеня α зменшується за величиною. Для ілюстрації сказаного на рис.4.8 показані розмірні залежності залишкової провідності σ_{res} плівок міді, свіжонанесених на поверхню скла та на поверхню підшарів германію різної масової товщини. З рисунка видно, на залежності σ_{res} від товщини плівок металу d існують два діапазони товщин, на яких графік залежності $\sigma_{res}(d)$ лінеаризується в логарифмічному масштабі. Підшар германію прискорює металізацію плівки металу, зменшуючи величини D і h. Подібні залежності σ_{res} від товщини плівки металу отримано

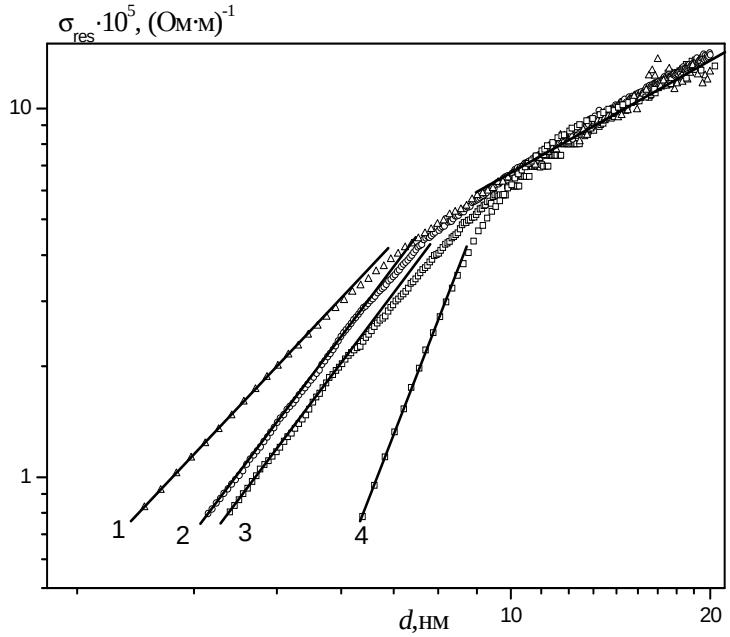


Рис.4.8 Розмірні залежності залишкової провідності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ плівок міді. Точки – експериментальні дані, відрізки прямих – лінійна апроксимація.

1 – скло покрите підшаром Ge товщиною d = 3 нм, h = 3,2 нм, α = 1,92

2 – скло покрите підшаром Ge товщиною d = 2 нм, h = 4,0 нм, α = 2,57

3 – скло покрите підшаром Ge товщиною d = 1 нм, h = 4,4 нм, α = 2,57

4 – чиста скляна підкладка, h = 6 нм α = 3,08

для плівок всіх металів, сформованих на поверхні скла та на поверхні сурфактантних підшарів Ge, Si або Sb. Для всіх випадків виникає ситуація, подібна до проаналізованої на рис.4.8.

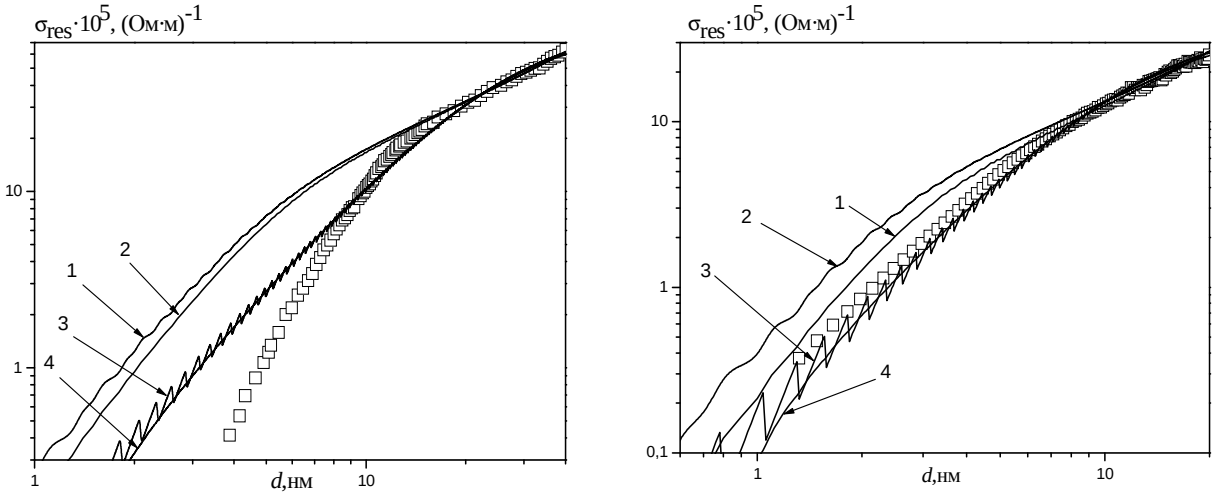
Більшість проаналізованих у роботі квантово-механічних підходів базуються на дослідженні гамільтоніана H електронної підсистеми, що перебуває у зразку, обмеженому двома неоднорідними поверхнями. Вплив поверхневих неоднорідностей на розсіювання електронів враховували з допомогою адитивного доданку δH до гамільтоніана H_0 електронної підсистеми, обмеженої двома плоскопаралельними площинами. Розрахунок електропровідності системи з неоднорідними поверхнями розглядають у рамках теорії збурень в наближенні малих шорсткостей ($h << d$, де h – параметр, що характеризує лінійні розміри шорсткостей), зокрема це стосується моделей TJT[100], TA[101], FC[105], SHW[106] та mSHW[108]. Зауважимо, що наближені вирази отримані в теоріях TJT[100], TA[101], FC[105] також зводяться до степеневих функцій у залежностях $\sigma_{\text{res}}(d)$.

Співставлення точних розрахункових розмірних залежностей σ_{res}, одержаних на основі теоретичних моделей TJT[100], TA[101], FC[105] та mSHW[108], з експериментальними даними здійснюємо з використанням параметрів, розрахованих з допомогою квазікласичного підходу. Зокрема для плівок золота, свіжонанесених при $T = 78$ К на чисту поверхню скла, вважаємо, що $\rho_\infty = 10{,}1\cdot10^{-8}$Ом·м, а $\lambda = 10$ нм. Для плівок золота, нанесених на підшар германію масовою товщиною в 3 нм, беремо $\rho_\infty = 12{,}1\cdot10^{-8}$Ом·м і $\lambda = 8$ нм. Підбором величин параметрів H_{RMS} та ζ були отримані теоретичні залежності, розраховані в рамках згаданих теоретичних моделей, які найкраще узгоджуються з експериментальними даними. На рис.4.9. точками показані експериментальні дані, отримані для плівок золота, нанесених відповідно на чисту поверхню скла та на підшар германію, а суцільними лініями – розрахункові криві.

З рис.4.9 *а* видно, що для плівок золота, нанесених на скло, теоретичні криві узгоджуються з експериментальними даними в основному за

характером зміни σ_{res} при зменшенні d. У межах точності теоретичного розрахунку та точності експерименту для товщин плівок $d > 7$ нм можна вважати задовільним узгодження експериментальних даних із залежностями, отриманими з допомогою теоретичних моделей FC [105] та mSXW [108].

У випадку плівок золота, нанесених на підшар германію (рис.4.9 *б*), графіки всіх розрахункових залежностей наближаються до експериментальних даних, а залежності, отримані в рамках теоретичних моделей FC[105] та mSXW [108], достатньо добре описують хід експериментальної залежності $\sigma_{res}(d)$ до товщин $d > 1{,}5$-2 нм. При цьому в рамках всіх теоретичних кривих отримуються розумні значення параметрів H_{RMS} = (2,5-2,9) нм та $\zeta \sim 1{,}1$ нм.



а) *б*)

Рис.4.9. Розмірні залежності залишкової провідності плівок золота, свіжонанесених при T = 78 K на чисту поверхню скла(а) та на поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію товщиною 3 нм. Точки – експериментальні дані. Суцільні криві – результати теоретичного розрахунку. 1 – TJT[100]; 2 – TA[101]; 3 – FC[105]; 4 – mSHW[108]

Для плівок, нанесених на чисту поверхню скла, згадані величини були вищими: H_{RMS} = (7-7,5) нм та $\zeta \sim$ (2-3) нм. Зауважимо, що величини параметра H_{RMS}, отримані при розрахунках у рамках теоретичних моделей, достатньо близькі до параметрів h та H_{max}, визначених з розрахунків,

виконаних в рамках квазікласичних моделей. На завершення аналізу рис. 4.9 зауважимо, що отримані величини H_{RMS} не можуть вважатися малими в порівнянні з масовою товщиною шару металу d, а тому сподіватись на краще узгодження теоретичних залежностей з експериментальними даними не варто. Умова $H_{\mathrm{RMS}} < d$ може виконуватись лише при епітаксійному нарощуванні плівки металу в режимі шар за шаром і лише для товщин, більших за 1 – 2 нм.

У випадку дрібнокристалічних шарів металу в моделі квантового перенесення заряду слід внести поправки, які б врахували кластерну будову плівки та перколяційні явища, що мають місце при зародженні і рості шару. Тому варто зауважити, що існуючі теоретичні моделі квантового перенесення заряду в плівках металів придатні для створення лише якісної картини змін залишкової провідності плівок металів при зміні їхньої товщини. У кількісному плані краще узгодження спостерігається для плівок, в яких розміри зерна менші в порівнянні з плівками, в яких зерно має більші лінійні розміри.

В роботі [179] проаналізовано придатність сучасних теорії квантових розмірних ефектів в металевих плівках для кількісного опису властивостей плівок $CoSi_2$, які характеризуються параметрами, наведеними вище. В результаті зроблено аналогічний до нашого висновок про часткову придатність моделей TJT[100], TA[101], FC[105] та mSHW[108] для пояснення розмірних залежностей питомого опору плівок $CoSi_2$. Основні складнощі пов’язані з відхиленням від правила Матіссена та з розрахунком параметрів поверхневих неоднорідностей.

Недоліком теоретичних підходів TJT[100], TA[101], FC[105] до опису квантового перенесення заряду в ультратонких плівках є повне нехтування внеском об’ємного розсіювання носіїв струму, а отже неможливістю опису перенесення заряду в ділянці товщин плівки, в якій співіснують як поверхнева, так і об’ємна релаксація носіїв струму. Кінцевим результатом цього є відсутність взаємозв’язку між величинами, що характеризують

ультратонку ($\lambda >> d$) та відносно товсту ($\lambda \approx d$) плівки металу. Згадані теорії просто постулюють, що правило Матіссена про адитивність механізмів розсіювання носіїв не виконується. Короткий аналіз згаданих теорій проведено в [169,180] при описі розмірних змін електропровідності плівок золота та міді. В [169] також відзначено, що деякі труднощі теорій TJT[100], TA[101], FC[105] подолано в моделі mSHW [108]. В [115] запропоновано новий підхід до розв'язку даної проблеми, що базується на наближені Больцмана. У цій роботі показано, що флуктуації меж плівки металу частково змінюють енергетичний спектр вільних електронів в ультратонкій плівці, а таким чином впливають на умови розсіювання носіїв струму в режимі квантового перенесення заряду. В межах розвинутої моделі розраховано розмірну залежність питомої електропровідності плівки з врахуванням особливостей морфології поверхні плівки та ступеня об'ємної досконалості шару і отримано наступний вираз:

$$\frac{\sigma(d)}{\sigma_0} = \frac{n(d)\tau_{\vec{k}n}(d)}{n_0\tau_0}, \tag{4.5}$$

де $\sigma_0 = n_0 e^2 \tau_0 / m^*$ – Друде провідність зразка, а $n(d)$ – задається виразом:

$$\frac{n(\kappa)}{n_0} = \frac{3}{2} N_c\left(\frac{\pi}{k_F d}\right)\left(1 - \frac{(N_c+1)(2N_c+1)}{6}\left(\frac{\pi}{k_F d}\right)^2\right)\left[1 - 3\frac{\Delta h}{d}\right], \quad . \tag{4.6}$$

де $n_0 = \frac{k_F^2}{3\pi^2}$ – густина електронних станів масивного зразка металу, $N_c = \mathrm{int}\left(\frac{k_F d}{\pi}\right)$.

$$\frac{\tau_0}{\tau_{\vec{k}n}} = \pi \frac{\mathrm{int}\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_{\vec{k}n}}{\varepsilon_0}}\right) + 1/2}{k_F d}, \tag{4.7}$$

де $\tau_0(\varepsilon_F)$ – час релаксації носіїв струму при розсіюванні на об’ємних неоднорідностях густиною N_k

Величина Δh має сенс середнього відхилення локальної товщини плівки від товщини d плоскопаралельного шару. Цю величину з достатнім ступенем точності можна вважати близькою до половини амплітуди поверхневих неоднорідностей h (величини, розрахованої на основі моделі Намба). Зауважимо, що вираз (4.7) придатний для опису результатів експериментального дослідження квантового перенесення заряду в плівках з металевим характером провідності.

Про придатність теорій TJT[100], TA[101], FC[105] та mSHW[108] та запропонованої в [115] моделі для кількісного опису електропровідності плівок золота та марганцю, нанесених в умовах надвисокого вакууму на чисту поверхню скла та на поверхню сурфактантних підшарів германію, можна судити з даних, показаних на рис.4.10 - рис.4.13.

Очевидним є факт, що краще узгодження результатів розрахунку за цими теоріями з експериментальними даними має місце у плівках, нанесених на підшар германію, макроскопічна шорсткість поверхні яких найменша.

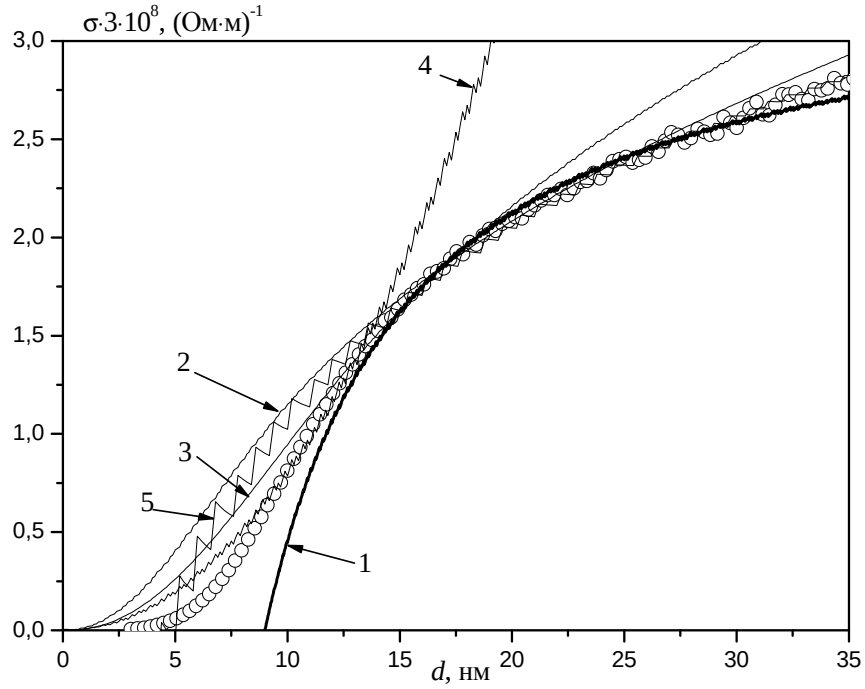


Рис.4.10. Розмірні залежності питомої провідності плівки золота, свіжонанесеної при T = 78 K на чисту скляну підкладку (кола – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [115] (1), [100] (2), [101] (3), [104] (4), [108] (5)).

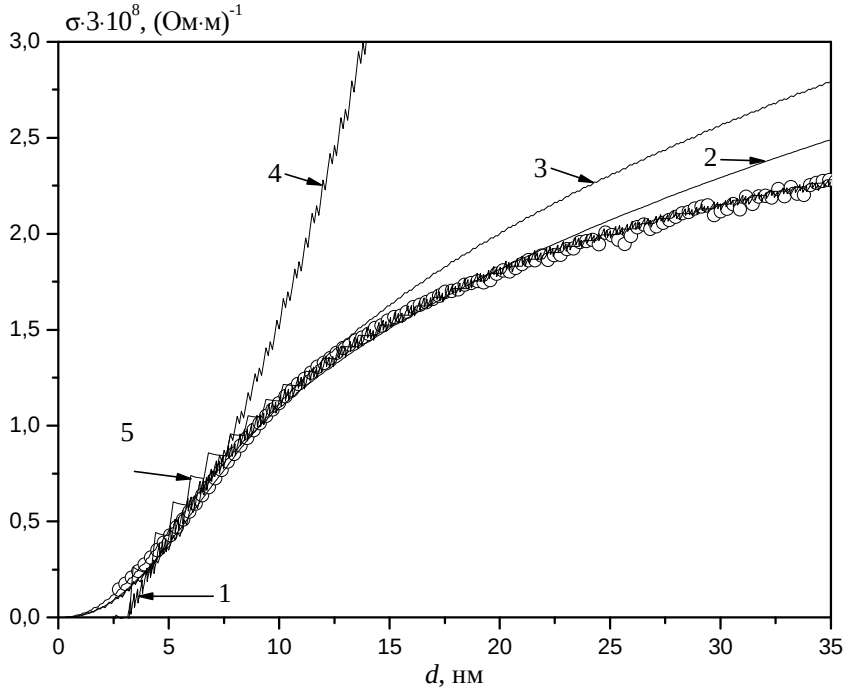


Рис.4.11. Розмірні залежності питомої провідності плівки золота, свіжонанесеної при Т = 78 К на підшар германію масовою товщиною 3 нм, (кола – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [115] (1), [100] (2), [101] (3), [104] (4), [108] (5)).

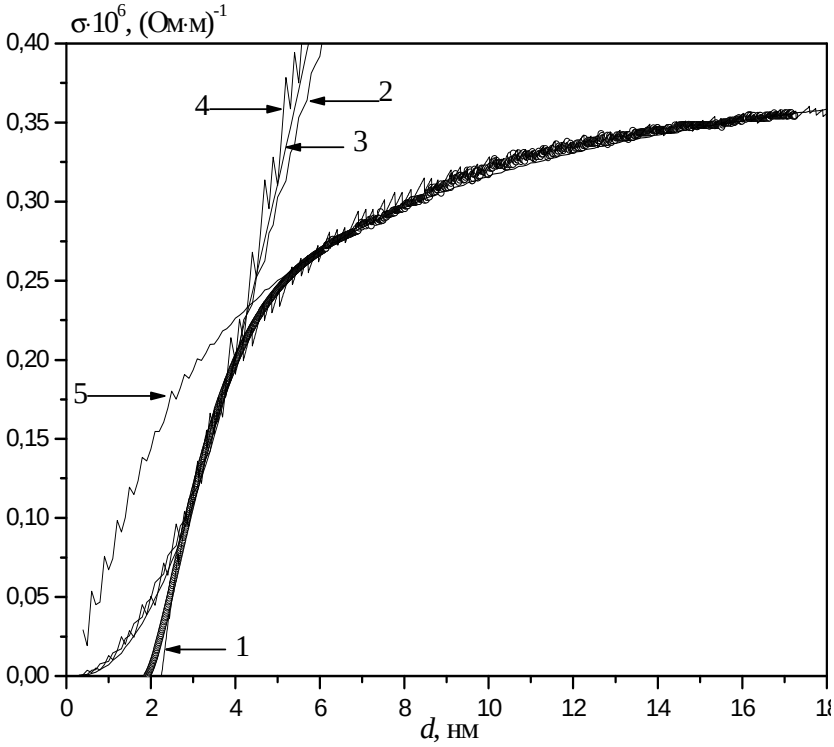


Рис.4.12. Розмірні залежності питомої провідності плівки марганцю, свіжонанесеної при Т = 78 К на чисту скляну підкладку, (кола – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [115] (1), [100] (2), [101] (3), [104] (4), [108] (5)).

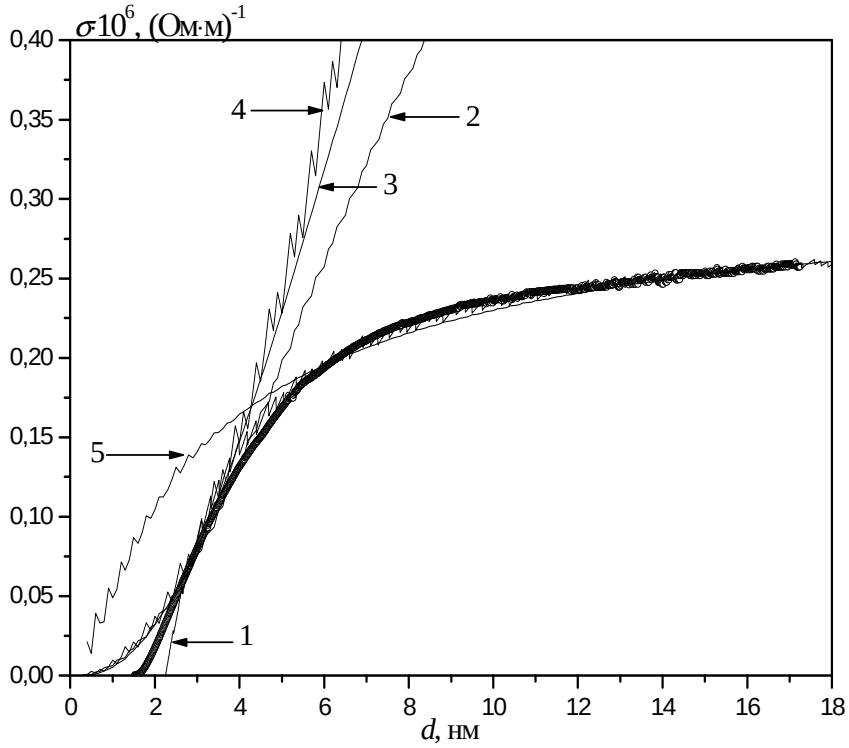


Рис.4.13. Розмірні залежності питомої провідності плівки марганцю, свіжонанесеної при T = 78 K на підшар германію товщиною 0,5 нм (кола – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [115] (1), [100] (2), [101] (3), [104] (4), [108] (5)).

У випадку плівок золота, нанесенних на чисту поверхню скла, суцільні плівки існують при достатньо великих товщинах $d \sim 10$ нм, а тому надійне пояснення властивостей таких плівок можливе з використанням квазікласичних теорій. Використання квантових моделей коректне для опису властивостей плівок золота, нанесених на підшар германію.

У випадку плівок марганцю, нанесених на чисту поверхню скла, суцільні плівки існують при малих товщинах $d \sim 5$ нм, а тому для опису властивостей плівок марганцю використання квантових теоретичних моделей є коректним.

Деяке неузгодження між експериментальними даними і результатами розрахунків, виконаних в рамках теоретичних моделей mSHW [108] і [115], виникає при оцінці параметрів шорсткості поверхні. В [115] характеристикою шорсткості поверхні плівки є величина, що має сенс середнього відхилення Δh локальної товщини плівки від товщини d

плоскопаралельного шару. Згідно з проведеною оцінкою, величина Δh змінюється від $\Delta h = 2{,}4$ нм для плівок Au, нанесених на чисту поверхню скла, до $\Delta h = 0{,}85$ нм для плівок, нанесених на поверхню підшару германію масовою товщиною 4 нм. Цей діапазон зміни параметра шорсткості поверхні задовільно узгоджується з результатами розрахунків на основі моделі Намба та результатами СТМ досліджень плівок, виконаних нами і в [126,128]. При розрахунках з використанням моделі mSHW [108] величина середньоквадратичної амплітуди поверхневих неоднорідностей виявилась атомного масштабу (від 0,13 до 0,3 нанометрів) для плівок золота, нанесених на поверхню підшарів германію різної товщини, та дещо вищою (0,8 нм) для плівок, нанесених на чисту поверхню скла. Цей результат не узгоджується з даними отриманими при прямому вивчені шорсткості плівок з допомогою СТМ.

На відміну від теоретичних моделей [108,115], моделі TJT[100], TA[101], FC[105], побудовані на основі чисто квантовомеханічного підходу без врахування існування перехідної ділянки товщин, у межах якої існує як балістичне так і квазікласичне перенесення заряду, виявились непридатними для охоплення широкого діапазону товщин плівок і тому опис $\sigma(d)$ можливий лише для вузьких ділянок d. Прикладом цього є теоретична модель FC [105], яка добре описує близьку до степеневої залежність залишкової провідності плівок золота від товщини d в області малих товщин, однак виявилась абсолютно непридатною для пояснення провідності плівок у діапазоні товщин плівок, в якому існує квазікласичне перенесення заряду [181,182].

Подібні висновки про можливість використання моделей TJT[100], TA[101], FC[105], mSHW[108] і [115] для опису властивостей електропровідності зроблено для плівок марганцю, нанесених на чисте скло та скло, попередньо покрите підшарами германію різної масової товщини (рис.4.12 та рис.4.13). Для таких плівок лише модель [115] достатньо добре описує залежності $\sigma = \sigma(d)$ у широкому інтервалі товщин і при великих товщинах плівок відповідна залежність плавно переходить у криві,

розраховані на основі квазікласичного підходу. Графіки відповідних розмірних залежностей, розрахованих на основі цих теорій, практично співпадають між собою. Недоліком результатів розрахунків, виконаних на основі моделі mSHW[108], є отримання характеристик поверхневих неоднорідностей на рівні атомного масштабу, що не відповідає дійсності. Це дозволяє стверджувати, що поверхня плівки є атомно гладкою, незалежно від матеріалу підкладки (скло чи поверхня підшару германію). Середньоквадратична величина відхилення точок поверхні від площини отримується рівною δ = (0,13-0,15) нм; аналогічна величина отримується і для кореляційної характеристики поверхневих шорсткостей ζ. Параметри поверхневих неоднорідностей, розраховані на основі [115], виявились близькими до величин, отриманих при СТМ дослідженнях плівок та розрахованих на основі квазікласичної моделі Намба. Для плівок марганцю, щойнонанесених на чисту поверхню скла, Δh = 0,75 нм (h = 1,9 нм) і для плівок, щойнонанесених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм Δh = 0,7 нм (h = 1,8 нм). Аналіз вище розглянутих квантовомеханічних модельних підходів показав, що розрахунки на основі моделей TJT[100], TA[101], FC[105], mSHW[108] в області прояву квантового розмірного ефекту не дозволяють оцінити величини, які характеризують морфологію реальної поверхні плівки металу.

Використання теоретичних моделей TJT[100], TA[101], FC[105], mSHW[108] і [115] до опису експериментальних розмірних залежностей питомої провідності плівок паладію та міді, свіжонанесених на чисту поверхню скла та поверхню скла, покриту підшарами сурфактантних речовин різної масової товщини, дає якісно подібну картину до описаної вище для плівок золота та марганцю. Зокрема, як видно з рис.4.14 – рис.4.16, у випадку плівок міді [153], нанесених на поверхню підшарів кремнію або сурми різних товщин, теоретичні моделі TJT[100], TA[101], FC[105], описують розмірні залежності питомої провідності в достатньо вузькому інтервалі товщин, в той час як моделі [108,115] добре описують

експериментальні дані на різних ділянках розмірних залежностей. Оцінка параметрів поверхневих неоднорідностей плівок міді, щойнонанесених на чисту поверхню скла, з допомогою виразів [115] дає Δh = 3 нм (h = 6,8 нм). Для плівок цього металу, щойнонанесених на підшари кремнію та сурми масовою товщиною 3 нм, відповідно отримано Δh = 0,9 нм (h = 3 нм) і Δh = 1 нм (h = 3,8 нм), які є достатньо коректними величинами.

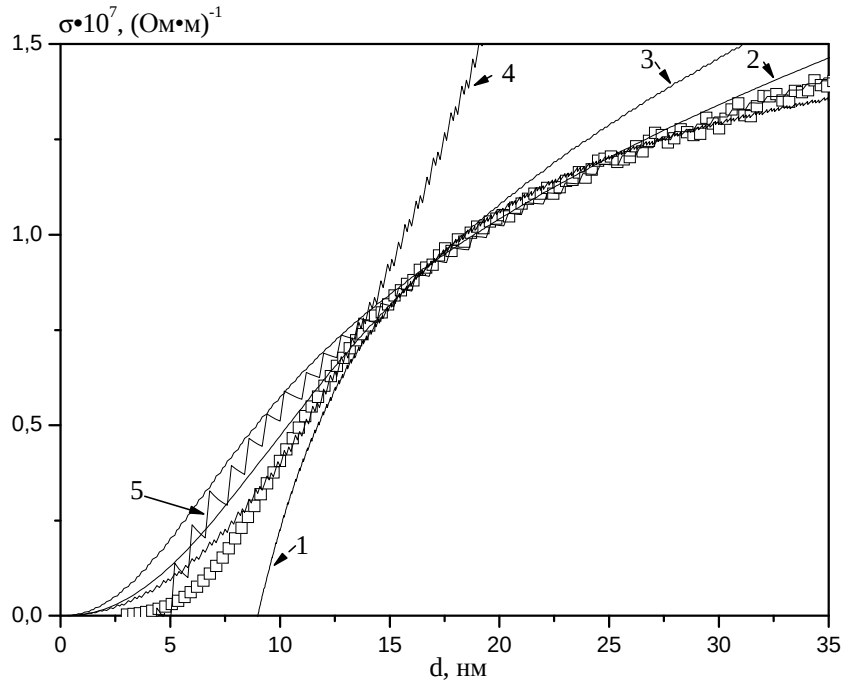


Рис.4.14 Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесеної при Т = 78 К на чисту скляну підкладку плівки міді (квадрати – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [115] (1), [100] (2), [101] (3), [104] (4), [108] (5)).

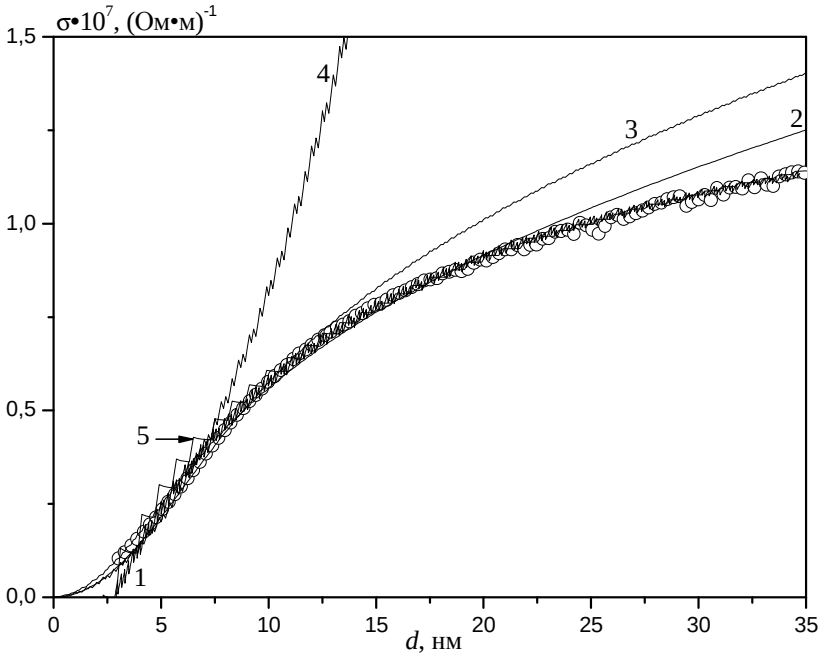


Рис.4.15 Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесеної при Т = 78 К на підшар сурми товщиною 1 нм плівки міді (кола – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [115] (1), [100] (2), [101] (3), [104] (4), [108] (5)).

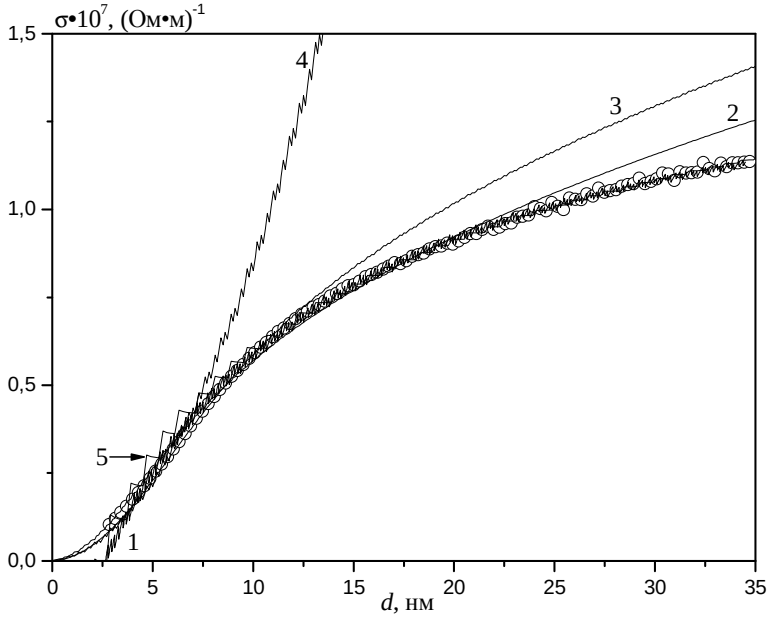


Рис.4.16 Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесеної при Т = 78 К на підшар кремнію товщиною 3 нм плівки міді (кола – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [115] (1), [100] (2), [101] (3), [104] (4), [108] (5)).

Таким чином, запропонована у [115] модель квантового перенесення заряду в плівках металів дозволяє достатньо добре кількісно прогнозувати розмірні залежності питомої електропровідності дрібнокристалічних плівок. Крім цього показано, що розраховані на основі згаданої теорії значення параметрів поверхневих неоднорідностей металевих плівок, нанесених на підшари поверхневоактивних речовин, залежать від типу матеріалу та від масової товщини сурфактанту і добре узгоджуються з результатами визначення параметрів поверхневих неоднорідностей при СТМ дослідженнях. При збільшенні масової товщини підшару (1-4 нм) спостерігається тенденція до зменшення лінійних розмірів поверхневих неоднорідностей.

4.4 Основні принципи створення методик приготування плівок металів із заданими особливостями структури та електричних властивостей.

У результаті комплексного дослідження структури та електропровідності плівок металів, виконаного в даній роботі, вироблено основні принципи підходів до розробки методик формування плівок із заданими необхідними структурою та кінетичними коефіцієнтами. Сумісне використання методик «замороженої конденсації» та попередньо нанесених поверхневоактивних сурфактантних підшарів слабопровідних матеріалів германію, кремнію або сурми змінною масовою товщиною в декілька атомних шарів дозволило створити систему керування середніми лінійними розмірами кристалітів у плівці конденсату металу і таким чином забезпечити формування стабільних однорідних полікристалічних шарів, середні лінійні розміри кристалітів у яких не залежать від товщини плівки металу.

Результати експериментального дослідження розмірних залежностей електропровідності плівок надійно кількісно описано в діапазоні товщин, що відповідають квазікласичному перенесенню заряду з допомогою модельних

уявлень Намба, Тельє-Тосе-Пішара та теорії полікристалічного шару [80] неоднорідної товщини, яка об'єднує ці моделі. Розраховані таким чином параметри перенесення заряду (середній вільний пробіг носіїв струму, питома провідність плівки безмежної товщини) використано для кількісного опису розмірних залежностей електропровідності в діапазоні товщин, в якому проявляються особливості квантового перенесення заряду. В результаті показано, що надійний кількісний опис таких залежностей в ділянці товщин балістичного перенесення заряду можливе лише на основі теорії [115], яка враховує ступінь досконалості плівки металу та особливості морфології поверхні плівки. Кінцево дані, отримані при структурних дослідженнях та при вивченні електропровідності плівок металів різних товщин, можуть використовуватись для цілеспрямованого формування плівок із наперед заданими параметрами. Проілюструємо сказане на прикладі аналізу результатів дослідження термостабілізованих при $T = 300$ К плівок міді, нанесених на підшари германію різних масових товщин.

Використовуємо частину даних про лінійні розміри кристалітів D та про питомий опір ρ_∞ плівок міді, нанесених на скло та підшари германію масовою товщиною від 1 нм до 6 нм (рис.3.19 та рис.4.4), а також про середню амплітуду поверхневих макроскопічних неоднорідностей h, згаданих плівок, розрахованих у рамках моделі Намба. На рис.4.17 побудовані залежності цих величин від масової товщини підшару германію за винятком даних для плівок, нанесених на підшари германію масовою товщиною 2 нм та 4 нм.

З рисунка видно, що побудовані залежності є плавними кривими. На цьому ж рисунку оцифровані величини параметрів D, h, та ρ_∞, через які проходять криві у точках $d_{Ge} = 2$ нм та $d_{Ge} = 4$ нм. Порівняння цих величин з реальними експериментальними даними дає такий результат для плівок, нанесених на підшар Ge масовою товщиною 2 нм: $D = 7{,}3$ нм (7,56 нм), $\rho_\infty = 5{,}2 \cdot 10^{8}$ Ом·м ($5{,}43 \cdot 10^{8}$ Ом·м), $h = 4$ нм (3,86 нм). Отримані величини в межах точності експериментів та розрахунків добре узгоджуються між

собою. Подібне узгодження має місце і для плівок міді, нанесених на поверхню підшару германію масовою товщиною 4 нм: D = 5,8 нм (5,76 нм), ρ_∞ = 7,1·10^{8}Ом·м (7,29·10^{8}Ом·м), h = 3,1 нм (2,93 нм). Зауважимо, що величини показані в дужках наведено, як результат розрахунків без необхідних заокруглень, що здійснюються з метою врахування точності розрахунку і експерименту.

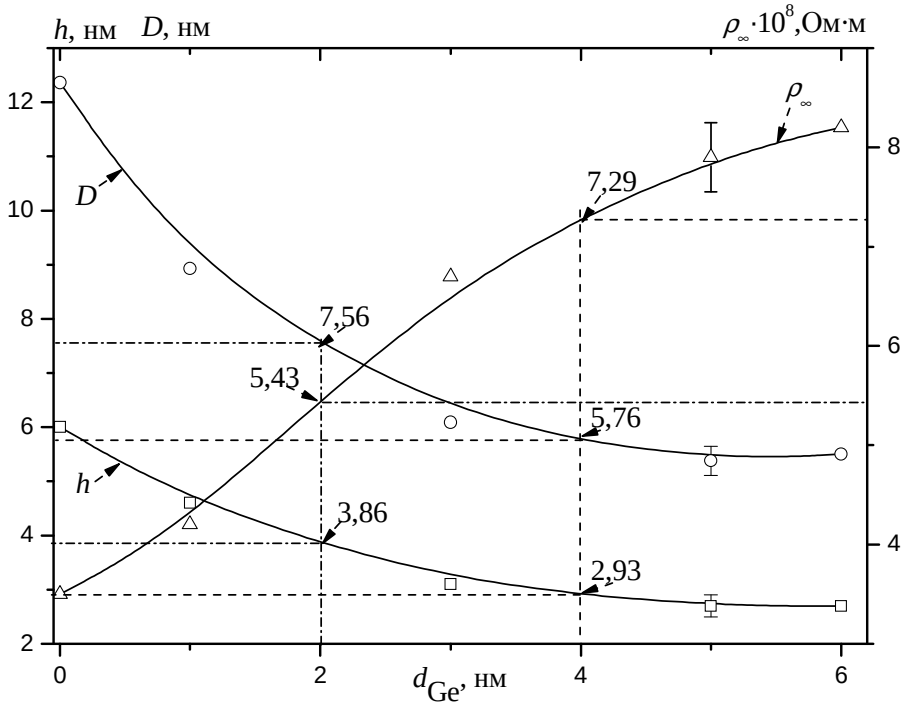


Рис.4.17 Залежність середніх лінійних розмірів кристалітів D, амплітуди поверхневих неоднорідностей h та питомого опору ρ_∞ термостабілізованих при T = 300 К плівок міді від масової товщини підшарів германію.

Подібні узгодження між результатами експерименту та теоретичних розрахунків на основі квазікласичних теорій отримано і для плівок золота, паладію та марганцю, нанесених на поверхневоактивні підшари. На завершення даного обговорення зауважимо, що використання підшарів поверхневоактивних речовин та методики «quench condensed» можливе і для приготування плівок металів, які використовуються при вищих робочих температурах. У цьому випадку середні лінійні розміри кристалітів будуть дещо більшими. Важливо лише дотримуватись жорсткого режиму

термостабілізації нанесеної плівки. Останній висновок випливає з отриманих нами експериментальних даних та з робіт Віссмана [69].

Висновки до розділу 4

1. Результати дослідження розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок марганцю, паладію, міді і золота, нанесених на поверхню оплавленого полірованого скла та на поверхню ультратонких підшарів германію, кремнію або сурми, кількісно описано з допомогою виразів квазікласичних та квантових теорій розмірних ефектів.
2. Встановлено можливості та межі використання квазікласичних та квантових теоретичних моделей для пояснення перенесення заряду в нанорозмірних металевих плівках.
3. Виявлено, що в області товщин ($\lambda > d$), завдяки збереженню лінійних розмірів кристалітів D при зміні товщини плівки, хід розмірних залежностей можна описати в рамках квазікласичних підходів Намба та Віссмана.
4. Підтверджено придатність теоретичної моделі квантового розмірного ефекту, запропонованої в [115], для кількісного опису розмірних залежностей питомої електропровідності суцільних дрібнокристалічних плівок металів у діапазоні товщин, що відповідають режиму квантового перенесення заряду. Параметри макроскопічної шорсткості поверхні металевих плівок, визначені з використанням виразів моделі [115], добре узгоджуються з результатами експериментального дослідження поверхні плівок з допомогою СТМ.
5. Запропоновано основні принципи створення методик приготування плівок металів із заданими особливостями структури та електричних властивостей.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено результати дослідження структури та електричних властивостей ультратонких плівок міді, золота, паладію та марганцю, сформованих в умовах надвисокого вакууму з використанням методики “ замороженої конденсації ” та поверхневоактивних підшарів. На підставі аналізу проведених досліджень можна сформувати такі основні висновки:

1. У результаті дослідження структури плівок золота, міді, паладію і марганцю з використанням методів трансмісійних електронної мікроскопії та електронографії показано, що отримані плівки металів є дрібнокристалічними, однорідними, ізотропними в площині, паралельній підкладці, шарами металу. Нерівноважних та домішкових фаз не виявлено. Кристалічна ґратка плівок золота, міді і паладію ідентична кристалічній ґратці масивних металів, а кристалічна ґратка плівок марганцю відповідає структурі α-Mn.

2. Встановлено, що у плівках металів, сформованих за допомогою використаних у роботі методик, середні лінійні розміри кристалітів у площині, паралельній підкладці, в діапазоні товщин 3-60 нм не залежать від товщини плівки металу.

3. Показано, що використання попередньо нанесених ультратонких підшарів поверхневоактивних матеріалів (германію, сурми або кремнію масовою товщиною до 6 нм) дає змогу керовано змінювати середні лінійні розміри кристалітів та знизити мінімальну товщину плівки металу, яка відповідає порогу протікання струму. Найсуттєвіші зміни структури плівок та їхніх електричних властивостей спостерігалися при масових товщинах сурфактантних підшарів до 3 нм.

4. Виявлено, що перенесення заряду в плівках, товщина яких перевищує 7-10 нм, надійно описується за допомогою моделей квазікласичного розмірного ефекту. Середні амплітуди макроскопічних неоднорідностей поверхні, визначені з розмірних залежностей провідності плівок за

допомогою моделі Намба, добре узгоджуються з відповідними величинами, отриманими при СТМ дослідженні морфології поверхні тонких плівок металів.

5. Показано, що для опису експериментальних розмірних залежностей провідності плівок металів у діапазоні товщин, що відповідають балістичному перенесенню заряду, слід використовувати теоретичні моделі квантового розмірного ефекту. Виявлено, що квантові теоретичні моделі, які нехтують можливістю релаксації носіїв струму в об’ємі ультратонкої плівки, непридатні для кількісного опису експериментальних розмірних залежностей в широкому діапазоні товщин.

6. Вироблено практичні рекомендації для препарування тонких дрібнокристалічних плівок золота, міді, марганцю і паладію із заданими середніми лінійними розмірами кристалітів та передбачуваними при цьому параметрами макроскопічних поверхневих неоднорідностей і кінетичними коефіцієнтами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Oštádal I. Dc conduction of stable ultrathin Pt films below the percolation threshold / I. Oštádal, R.M. Hill // Phys. Rev. B. – 2001. – V.64. – p.033404(1-4)

[2] Чопра Л.К. Электрические явления в тонких пленках / Л.К. Чопра – М.: Мир 1972. – с.435

[3] Neugebauer C.A. Elecrtical Conduction Mechanism in ultrathin evaporated metal films / C.A. Neugebauer, M.B.Webb // J. Appl. Phys. – 1962. – V.33. – p.74

[4] Martin Hövel Dielectric Properties of ultrathin films around the percolation threshold / Bruno Gompf, Martin Dressel // Phys. Rev. B. – 2010. – V.81. – p.035402(1-8)

[5] Ding S. Optical percolation and nonlinearity of sputtered Ag island films / S. Ding, X. Wang, D.J. Chen, Q.Q. Wang // OPTICS EXPRESS. – 2006. – V.14, №4. – p.1541-1546

[6] Wagner Stefan. Conduction mechanisms during the growth of Pd thin films: Experiment and model / Stefan Wagner, Astrid Pundt // Phys. Rev. B. – 2008. – V.78. – p.155131(1-14)

[7] Smilauer Pavel. Thin metal films and percolation theory / Pavel Smilauer // Contempopary Physics. – 1991. – V.32, №2. – p.89-102

[8] Hall coefficient and conduction in a 2D percolation system / A. Palevski, M.L. Rappaport, A. Kapitulnik, [et al.] // Journal de Physique Lettres. – 1984. – V45, №8. – p. 367-373

[9] Lobb C.J. Percolative conduction and the Alexander-Orbach conjecture in two dimensions / C.J. Lobb, D.J. Frank // Phys. Rev. B. – 1984. – V. 30. – P. 4090(R)

[10] Kirkpatrick Scott. Percolation and Conduction / Scott Kirkpatrick // Review of Modern Physics. – 1973. – V45, №4. – p.574-588

[11] Travěnec I. Critical conductance distribution in various dimensions / I. Travěnec, P. Markoš // Phys. Rev. B. – 2002. – V.65. – p.113109

[12] Dubson M. A. Measurement of the conductivity exponent in two-dimensional percolating networks: square lattice versus random-void continuum / M.A. Dubson, J.C. Garland // Phys. Rev. B. – 1985. – V.32. – p.7621(R)

[13] Stauffer D. Stauffer Scaling theory of percolation clusters / D. Stauffer // Physics Reports. – 1979. – V.54, №.1. – p.1-74

[14] Zabolitzky J.G. Monte Carlo evidence against the Alexander-Orbach conjecture for percolation conductivity / J.G. Zabolitzky // Phys. Rev. B. – 1984. – V.30. – p.4077(R)

[15] Smith L.N. Percolation in two-dimensional conductor-insulator networks with controllable anisotropy / L.N. Smith, C.J. Lobb // Phys. Rev. B. – 1979. – V.20. – p.3653

[16] Mendelson K.S. Percolation in two-dimensional, macroscopically anisotropic systems / K.S. Mendelson, F.G. Karioris // J. Phys. C: Solid St Phys. – 1980. – V.13. – p.6197-6203.

[17] Halperin B.I. Differences between Lattice and Continuum Percolation Transport Exponents / B.I. Halperin, Shechao Feng, P.N. Sen // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V.54. – p.2391

[18] Halperin B.I. Transport properties of continuum systems near the percolation threshold / B.I. Halperin, Shechao Feng, P.N. Sen // Phys. Rev. B. – 1987. – V.35. – p.197

[19] Lobb C.J. Percolative conduction in anisotropic media: A renormalization-group approach / C.J. Lobb, D.J. Frank, M. Tinkham // Phys. Rev. B. – 1981. – V.23. – p.2262

[20] Octavio Miguel. Conductivity and noise critical exponents in thin films near the metal-insulator percolation transition / Miguel Octavio, Gustavo Gutierrez, Juan Aponte // Phys. Rev. B. – 1987. – V.36. – p.2461(R)

[21] Nayak Maheswar. Nucleation, Growth, Percolation, and amorphous to crystalline transition of ultrathin molybdenum films / Maheswar Nayak, G.S. Lodha, R.V. Nandedkar // Journal of Applied Physics. – 2006. – V.100. – p.113709

[22] Broadbent S.R. Percolation processes / S.R. Broadbent, J. M. Hammersley // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1957. – V.53, №3. – pp 629-641

[23] Ziff R.M. The efficient determination of the percolation threshold by a frontier-generating walk in a gradient / R.M. Ziff, B Sapoval // J. Phys. A: Math. Gen. – 1986. – V.19. – L1169

[24] Kapitulnik Aharon. Percolation Scale Effects in Metal-Insulator Thin Films / Aharon Kapitulnik, Guy Deutscher // Journal of Statistical Physics. – 1984. – Vol.36, №5/6. – p.815-826

[25] Тарасович Ю.Ю. Перколяция: Теория, приложения, алгоритмы: Учебное посбие / Ю.Ю. Тарасович – М.: Едиториал, 2002. – 112с.

[26] Laibowitz R.B. Cluster-size distribution in Al-$A1_20_3$ films near the metal-insulator transition / R.B. Laibowitz, E.I. Alessandrini // Phys. Rev. B. – 1982. –V.25, №4. – p.2965-2967

[27] Jacques G.A. Dynamic scaling of the island-size distribution and percolation in a model of submonolayer molecular-beam epitaxy / G.A. Jacques, F. Family, P.-M. Lam // Phys. Rev. B. – 1994. – V.50. – pp.8781

[28] Angadi M.A. Some transport properties of transition metal films / M.A Angadi // Journ.of Mat.Sci. – 1985. – Vol.20. – pp.761-796.

[29] Fuchs K.H. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals / K. H Fuchs // Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1938. – V.34. – p.100-108.

[30] Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals / E.H. Sondheimer // Adv.Phys. – 1952. – V.1. – pp.1-42.

[31] Sondheimer E.H. The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films / E.H. Sondheimer // Phys.Rev. – 1950. – V.80. – pp.401-404 (1950).

[32] Justi E. Uber die differentiale Thermokraft dunner metallschichten / E. Justi, M. Kohler, G. Lautz. // Z.Naturforsch. VIII. – 1951. – V.6a№8. – pp.456-459

[33] Стасюк З.В. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів / З.В Стасюк., А.І. Лопатинський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2, №4. – с.521-541.

[34] Находкин Н.Г. Некоторые проблемы физики тонких пленок / Н.Г. Находкин // Физика металлических пленок. – К.: Наукова думка, 1965. – с.4-39.

[35] Шпак А.П. Структура та електропровідність ультратонких плівок міді, золота та срібла / А.П. Шпак, Р.І. Бігун, З.В. Стасюк, Ю.А. Куницький // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнгології. – 2010. – Т.8, №2. – с.1001-1050

[36] Lucas M.S.R. Lucas. Surface scattering of conduction electrons in gold films / M.S.R. Lucas. // Appl. Phys. Lettv. – 1964. – V.4. – pp.73-76.

[37] Lucas M.S.P. Electrical conductivity of thin metallic films with unlike Surfaces / M.S.R. Lucas. // J.Appl. Phys. – 1965. – V.36 №5. – p.1632-1635.

[38] Greene R.F. Scattering of conduction electrons by localized surface charges / R.F. Greene, R.W. O'Donnel // Phys.Rev. – 1966. – Vol.147. – pp.599–602.

[39] Грин Р.Ф. Перенос и рассеяние у поверхности кристаллов / В сб. "Поверхностные свойства твердых тел", под ред. М. Грина. – М.: Мир, 1972. – С.104–154.

[40] Займан Дж. Электроны и фононы / Дж. Займан – М.: Изд-во иностр. Лит, 1962. – 488 с.

[41] Cottey A.A. The electrical conductivity of thin metal films with very smooth surfaces / A.A. Cottey // Thin Solid Films. – 1967. – V.1, №4. – pp.297–307.

[42] Soffer S.B. Statistical model for the size effect in electrical conduction / S.B. Soffer // J.Appl.Phys. – 1967. – V.38, №4. – pp.1710–1715.

[43] Soffer S.B. Effect of weak surface autocorrelation on the size effect in electrical conduction / S.B. Soffer // Phys.Rev.B.: Solid State. – 1970. – V.2. – pp.3894–3899.

[44] Ghodgaonkar A.M. On the application of Ziman approximation for electrical conduction in thin films / A.M. Ghodgaonkar, A.D. Tillu // J.Phys. D: Appl. Phys. – 1977. – V.10,№10. – pp.1329–1333.

[45] Ghodgaonkar A.M. An improved model for electricsl conduction in thin films / A.M. Ghodgaonkar, K. Ramani // J. Appl. Phys. – 1981. – V.52,№7. – pp.4869–4870

[46] Ghodgaonkar A.M. Further interpretation of the specularity parameter / A.M. Ghodgaonkar, K. Ramani // Acta Phys. Pol. – 1981. – V.a10,№4. – pp.493–497

[47] Sambles J.R. The effects of surface scattering upon resistivity / J.R. Sambles, T.W. Preist // J.Phys.F.: Metal.Phys. – 1982. – V.12, №9. – pp.1971–1987.

[48] Sambles J.R. The thermoelectric power of thin samples / J.R. Sambles, T.W. Preist // J.Phys.F.: Met.Phys. – 1984. – Vol.14. – P.1693–1703.

[49] Mayadas A.F. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces / A.F. Mayadas, M. Shatzkes, J.F. Janak // Appl.Phys.Letters. – 1969. – V.14. – pp. 345–350.

[50] Mayadas A.F. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces / A.F. Mayadas, M. Shatzkes // Phys.Rev.B.: Solid State. – 1970. – V.b4. – pp. 1382–1389.

[51] Warkusz F. Electrical conductivity of thin metal films. Size effects / F. Warkusz // Acta Physica. Polonica. – 1978. – V.a54, №1. – pp. 31–37.

[52] Warkusz F. The size effect and the temperature coefficient of total resistance of thin metal films / F. Warkusz // J. Phys. D. – 1978. – V.11, №14. – pp. 2035–2041.

[53] Warkusz F. Electrical and mechanical properties of thin metal films: size effects / F. Warkusz // Progress in Surface Science. – 1980. – V.10, №3. – pp. 287–382.

[54] Warkusz F. Grain boundary electron scattering in the total film conduction model / F. Warkusz // Thin Solid Films. – 1979. – V.62. – pp. 247–253.

[55] Tellier C.R. Size effects in thin solid films / C.R. Tellier, A.J. Tosser.–

Amsterdam: Elsevier publ. Co.,1977. – P. 310.

[56] Pichard C.R. A three-dimensional model for grain boundary resistivity in metal films / C.R. Pichard, C.R. Tellier, A.J. Tosser // Thin Solid Films. – 1979. – V.62, №2. – pp. 189–194.

[57] Pichard C.R. Empirical result establishing the thermal independence of the grain boundary reflection coefficient / C.R. Pichard, C.R. Tellier, A.J. Tosser // Electrocomp. Sci. and Technology. – 1981. – V.**7**, №7. – pp. 217-220.

[58] Pichard C.R. Energy dependence of the theoretical expressions of Ziman transport parameters in the Mayadas-Shatzkes model / C.R. Pichard, M. Bedda, Z. Bouhala, L. Quarbya, A.J. Tosser // Journ. Mat. Sci. – 1985. – V.20, №3. – pp. 867–872.

[59] Deschacht D. General expression for the temperature coefficient of resistivity of polycrystalline semi-metal films / D. Deschacht, A. Boyer // J. of Matterials Science. – 1985. – V.20, №3. – pp. 807–811.

[60] Pichard C.R. Effect de grains non cubiques sur la conductivite electrique de coeches metalliques polycrystallines / C.R. Pichard, C.R. Tellier, L. Quarbya, A.J. Tosser // Le Vide, les Couches Minces. – 1982. – V.210, №1-2. – pp. 3–12.

[61] Bedda M. Numerical approximations for transport parameters in the framework of multidimensional conduction models / M. Bedda, C.R. Pichard, A.J. Tosser // Journ. Mat. Sci. – 1986. – Vol.21. – pp.1405–1412.

[62] Tijani H. Isotropy of the grain boundary scattering in the framework of a multidimensional conduction model / H. Tijani, C.R. Pichard, A.J. Tosser // Journ. Mat. Sci. – 1987. – V.6, №9. – pp. 1107–1109.

[63] Tosser A.J. Simple calculation of the Hall coefficient of thin metal films / A.J. Tosser, C.R. Pichard, M. Lahrichi, M. Bedda // Journ. Mat. Sci. Lett. – 1985. – V.4, №5. – pp. 585–588.

[64] Tellier C.R. The Mayadas-Shatzkes conduction model treated as a Fuchs-Sondheimer model / C.R. Tellier, A.J. Tosser, C. Boutrit // Thin Solid Films. – 1977. – V.44. – pp. 201–208.

[65] Ухлинов Г.А. Электропроводность поликристалических обазцов метал лов с формразмерной структурой / Г.А. Ухлинов, З.Я. Коссаковская // ФММ. – 1983. – Т.55,№1. – с. 61-64.

[66] Абросимов А.М. Размерный эффект коэффициентов переноса в текстурированых пленках висмута, выращенных на полимерных подложках / А.М. Абросимов, Б.Н. Егоров, Н.С. Лидоренко // Теплофиз.выс.темп. – 1974. – Т.17,№3. – с. 531-536.

[67] Namba Y. Resistivity and its temperature coefficient of thin metal films with rough surface / Y. Namba // Jap.J.Appl.Phys. – 1970. – V.9. – pp. 1326-1329.

[68] Wissman P The d^{-3} law describing the thickness dependence of the electrical resistivity of rough metal films / H.U. Finzel, P. Wissman // Annalen der Physik. 7. Folge, Band 43, Heft 1/2. – 1986. – S. 5-10.

[69] Wissmann P. Electrical Resistivity of Thin Metal Films / P. Wißmann, H-U. Finzel. // Springer Tracts in Modern Physics. – 2007. – Vol. 223. – pp. 128.

[70] Hoffmann H. Critical assessment of thickness-dependent conductivity of thin metal films / H. Hoffmann., J. Vancea. // Thin Solid Films. – 1980. – V.85, №2. – pp. 147–167.

[71] Дума И.М. Электропроводность очень тонких пленок никеля и палладия / И.М. Дума, М.М. Козак, Р.М. Кушнир, З.В. Стасюк // Физическая электроника. – 1985. – В.31. – с. 81–83.

[72] Стасюк З.В. Вплив поверхневих неоднорідностей на електропровідність полікристалічних плівок / З.В. Стасюк, І.М. Дума, М.Є. Довбуш // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Фіз. – 1996. – В.33. – с. 81–84.

[73] Jacob U. Surface-rougness contributions to the electrical resistivity of polycrystalline metall films / U. Jacob, J. Vancea, H. Hoffann // Phys.Rev.B. – 1990. – V.41, №17. – P.11852-11857.

[74] Стасюк З.В. Явления переноса в металлических пленках с учетом поверхностного и зернограничного рассеяния / З.В. Стасюк // II Всесоюзная конференция по физике и технологии тонких пленок. Тез.докл. Ивано-Франковск. – 1984. – Ч.1. – С. 17.

[75] Стасюк. З.В. Размерный эффект в электропроводности металлических пленок с учетом неоднородности толщины слоя и зернограничного рассеяния носителей тока / З.В. Стасюк. // УФЖ. – 1986. – V.31, №5. – с. 742-743.

[76] Стасюк З.В. Явления переноса в тонких металлических пленках неоднородной толщины / З.В. Стасюк, М.М. Бигун. // Ред. УФЖ, Киев. Деп. в ВИНИТИ. – 1987. – №9018-В87. – с.1-13.

[77] Бигун М.М. Термоэлектрические свойства металлических пленок неоднородной толщины / М.М. Бигун, З.В. Стасюк. // Физическая электроника. – 1987. – Т.35. – с.31-36.

[78] Стасюк З.В. Электронные явления переноса в тонких металлических пленках / З.В. Стасюк // Физико-химические, структурные и эмиссионные свойства тонких пленок и поверхности твердого тела. Под ред. акад НАН Украины Н.Г. Находкина. Киев: УМК ВО. – 1992. – с.212-219

[79] Дума И.М. Электропроводность тонких пленок ванадия и никеля / И.М. Дума., К.И. Лах., Б.Л. Мельничук., З.В. Стасюк. // Металлофизика. – 1993. – Т.15, №1. – с. 60–64.

[80] Stasyuk Z.V. Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films / Z.V. Stasyuk // Journ. Phys. Studies. – 1999. – V.3, №1. – pp. 102-106.

[81] Ledzion J. Electrical conductivity of thin metallic films / J. Ledzion // Phys. Stat. Sol. A. – 1988. – V.107. – pp.K115-K118.

[82] Bankuti J. Thickness-dependent electrical resistivity of thin rough metal films / J. Bankuti., G. Horvath. // Phys. Stat. Sol. A. – 1989. – V.111, №1. – pp. K185-K189.

[83] Ларсон Д.К. Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок / Д.К. Ларсон // Физика тонких пленок, под ред. М.Х. Франкомба и Р.У. Гофмана. – М.: Мир, 1973. – Т.4. – с. 97-170.

[84] Fröhlich H. Die spayiliche Wärme der Electronen kleiner Metallteilchen bei

tiefen Temperaturen / H. Fröhlich // Physica. – 1937. – V.b4. – p. 637.

[85] Лифшиц И.М. Об осцилляции термодинамических величин для вырожденного ферми-газа при низких температурах / И.М. Лифшиц, А.М. Косевич // Изв. АН СССР, сер.физ. – 1955. – №19. – с. 395-403.

[86] Сандомирский В.Б. К теории квантовых эффектов в электропроводности полупроводниковых пленок / В.Б. Сандомирский // Радиотехника и электроника. – 1962. – В.7, №11. – с. 1971-1972.

[87] Paskin A. Boundary Conditions and Quantum Effects in Thin Superconduction Films / A. Paskin, A.D. Singh // Phys. Rev. – 1965. – Vol.140. – pp. 0A1965-0A1968.

[88] Kurbatsky V.P. Analytical model for the Fermi energy and the work function of thin metallic films / V.P. Kurbatsky, V.V. Pogosov // Vacuum. – 2004. – V.74. – p. 185.

[89] Pogosov V.V. Energetics of metal slabs and clusters: The rectangular-box model / V.V. Pogosov, V.P. Kurbatsky, E.V. Vasyutin // Phys. Rev. B. – 2005. – V.71. – p. 195410.

[90] Kurbatsky V.P. Analytical model for size oscillations of energy and force characteristics of subatomic metallic slabs / V.P. Kurbatsky, V.V. Pogosov // Fiz. Tverd. Tela. – 2004. – Vol.46. – p. 526.

[91] Fedorov D.V. Manifestation of quantum confinement in transport properties of ultrathin metallic films / D.V. Fedorov, P. Zahn, I. Mertig // Thin Solid Films. – 2007. – V.515, №17. – p. 6921-6926.

[92] Dryzek J. Quantum size effect in optical spectra of thin metallic films / J. Dryzek, M. Czapla // Phys.Rev.Letters. – 1987. – V.58, №7. – p. 721–724.

[93] Peter J. Static quantum size-effect in thi crystalline simpl-metal films / J. Peter, S. Fiebelmnn, Hamman D.R. // Phys.Rev.B. – 1983. – Vol.27,№4. – p. 991-1996

[94] Kao C.H. Surface plasmons excited in thin metallic films affected by the size effect / C.H. Kao, J.T. Lue // Appl. Phys. – 1997. – V.A64. – p.439-444.

[95] Hoffman H. Electircal conductivity in thin and very thin platinum films /

H. Hoffman, G. Fisher // Thin Solid Films. – 1976. – V.36, №1. – p.25-28.

[96] Fishman G. Oscillation of the electrical conductivity with films thickness in very thin platinum films / G. Fishman, H. Hoffman // Solid State Communacations. – 1980. – V.35, №10. – p. 793-796.

[97] Fisher G. Size quantization of electronic states in very thin platinum films / G. Fisher, H. Hoffman // Z. Phys. B.: Condensed Matter. – 1980. – V.39, №4. – p. 287-297.

[98] Ledzion J. Thickness dependence of thin film conductivity / J. Ledzion, J. Kierul // Phys. Stat. Sol. – 1989. – V.a114. – p. K545-K550.

[99] Tesanovic Z. Quantum transport and surface scattering / Z. Tesanovic, M. Jaric, S. Maekawa // Phys. Rev. B. – 1986. – V.57, №21. – p. 2760-2763.

[100] Tesanovic Z. Surface scattering effects in quantum transport / Z. Tesanovic // Solid State Phys. – 1987. – V.20, №6. – p. L829-L834.

[101] Trivedi N. Quantume size effect in transport properties of metallic films / N. Trivedi, N.W. Ashcroft // Phys. Rev. B38. – 1988. – V.4, №17. – p.12298-12309.

[102] Fishman G. Surface-induced resistivity of ultrathin metallic films: A limit law / G. Fishman., D. Calecki // Phys. Rev.Lett. – 1989. – V.62, №11. – p. 1302-1305.

[103] Calecki D. Galvanomagnetic phenomena and surface roughness in thin metallic films / D. Calecki // Phys. Rev. B. – 1990. – V.42, №11. – p.6906-6915.

[104] Calecki D. Surface-limited resisitivity in 2D-semiconductors and 2D-metals: Influence of roughness modeling / D. Calecki, G. Fishman // Surf. Sci. – 1990. – V.220. – p.110-112.

[105] Fishman G. Influence of surface roughness on the conductivity of metallic and semiconducting quasi-two-dimensional structures / G. Fishman., D. Calecki. // Phys. Rev. B. – 1991. – V.43, №14. – p. 11581-11585.

[106] Sheng L. Transport theory in metallic films: Crossover from the classical to the quantum regime / L. Sheng, D.Y. Xing, Z.D. Wang // Phys. Rev. B. – 1995. – V.51, №11. – p. 7325-7328.

[107] Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: influence of roughness modeling /G.Vidal, C. Arenas, G. Kremer, [et al.] // J. Phys: Cond. Matter. – 2000. – V.12. – p.2903–2912.

[108] Munoz R.C. Resistivity induced by a rough surface of thin gold films deposited on mica / R. C. Munoz // J. Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – V.228. – p.163–175;

[109] Makarov N.M. Classical and quantum size effects in electron conductivity of films with rough boundaies / N.M. Makarov, A.V. Morozov, V.A. Yampol'skii // Phys.Rev.B. – 1995. – Vol.52,№8. – p.6087-6101.

[110] Munoz R.C. Surface-induced resistivity of $CoSi_2$ films and violations of Mathiessen's rule / R.C. Munoz, C. Arenas, G. Kremer, L. Moraga // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V.15, №3. – P. L177-L184.

[111] Surface-induced resistivity of thin metallic films bounded by a rough fractal surface / R.C. Munoz, R. Finger, C. Arenas, [et al.]// Phys. Rev. B. – 2002. – V.66. – p.1-9.

[112] Palasantzas G. Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model / G. Palasantzas // Phys. Rev. B. – 1993. – V.48. – p.14472-14478;

[113] Palasantzas G. Electrical conductivity and Thin-films Growth Dynamics / G. Palasantzas, Y.-P. Zhao., G.-C. Wang., T.-M. Lu., J. Barnas., J.Th.M. De Hosson. // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61, №16. – p.11109–11117.

[114] Palasantzas G. Roughness effects on the electrical conductivity of thin films grown in a quasi-layer-by-layer mode / G. Palasantzas, J.Th.M. De Hosson // Phys. Rev. B. – 2001. – V.63. – p.125404(1–6);

[115] Бігун Р.І. Вплив неоднорідностей поверхні на умови перенесення заряду в ультратонких плівках металів / З.В. Стасюк, Р.І. Бігун // Металофізика і новітні технології. – 2014. – Т.36, № 6. – с. 723 –734.

[116] Зурман Р. Катализ. Электронные явления / Р. Зурман. – М.: ИЛ, 1958. – 334с.

[117] Dynes R.C. Two-Dimentional Electrical Conductivity in Quench-Condensed

Metal Films / R.C. Dynes, J.P. Carno, J.M. Rowell // Phys. Rev. Lett. – 1978. – V.40, №7. – p.479-482

[118] Кушнір Р.М. Омегатронна установка для визначення парціальних тисків газів у вакуумних системах / Р.М. Кушнір, З.В. Стасюк, Ю.М. Орищин // Вісн. львів. ун-ту. Сер. Фіз. – 1968. – В.3, №11. – с.100-103.

[119] Линс С. Измеритель толщины пленок, использующий явление сдвига резонансной частоты кварцевого вибратора / С. Линс, Х. Кукук // Современная вакуумная техника. – М.: ИЛ, 1963. – с.397-404.

[120] Кузьмин А.В. Резонансный метод определения толщин вакуумно-осажденных тонких пленок / А.В. Кузьмин, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервоедов, А.С. Посухов // Радіофізика та електроніка. – 2008. – Т.13 – №2. – с.214-217.

[121] Технология тонких пленок. Справочник.– [Под. ред. Майселла Л., Гленга Р.]. – М.:Сов. радио, 1977. – Т.1. – 665 с., т.2,768 с.

[122] Слуцкая В.В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот / Валерия Викторовна Слуцкая. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962. – 400 с.

[123] Пастирский Я.А. Гетеро-ионный насос орбитронного типа / Я.А. Пастирский, З.В. Стасюк, Р.Р. Каменецкий, С.П. Кинах, З.С. Мушинский, М.М. Козак, Б.Л. Мельничук // А.с.СССР. – 1987. – №1387785.

[124] Ануфриев Г.С. Масс-спектры высокого разрешения остаточного газа в металлической вакуумной системе / Г.С. Ануфриев, Б.С. Болтенков, А.И. Рябинков // ЖТФ. – 2006. – Т.76. – Вып. 1. – с.105-114.

[125] Остаточные газы в электронных лампах. Материалы Второго Международного симпозиума.- [Под. ред.. Глебова Г.Д.]. – Л.: Энергия, 1967. – 288 с.

[126] Grovenor C.R. The development of grain structure during growth of metallic films / C.R. Grovenor, H.T. Hentzell, D.A. Smith // Acta Metall. – 1984. – V.32, № 5. – p.773-781

[127] Ekinci K.L. Formation of polycrystalline structure in metallic films in the early stages of Zone I growth / K.L. Ekinci, J.M. Valles // Acta Metall. – 1998. – V.46, №13. – p.4549-4557

[128] Ekinci K.L. Thickness dependence of the morphology of ultrathin quench condensed gold films / K.L. Ekinci, J.M. Valles // Ph. Rev. B. – 1998. – V.58, № 11. – p.7347-7350 (1998).

[129] Горелик С.С. Ренгенографический и электронноoптический анализ / С.С.Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков – М.: Мир, 1968. – 574 с.

[130] Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан – М.: Мир, 1968. – 574 с.

[131] Эндрюс К. Электроногораммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоци. – М.: Мир, 1971. – 256 с.

[132] Русаков А.А. Ренгенография металлов / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 479 с.

[133] Шиммель Г. Методика электронной микроскопии / Г. Шиммель. – М.: Мир, 1972. – 300 с.

[134] Вайншейн Б.К. Структурная электронография / Б.К.Вайншейн. – М.: Изд. АН СССР, 1956. – 314 с.

[135] Schroder K. Unusual low resistivity of sub-nm thick Cr overlayers on Ge substrates / K. Schroder, Le Zhang // Phys. Stat. Sol. B. – 1994. – V.183. – p. k5–k8.

[136] Проценко И.Е. Размерные эффекты в кристаллической структуре и электрофизических свойствах тонких пленок переходных *d* – металлов. Автореф. дис. д. ф-м. наук: 01.04.07 / И.Е. Проценко // Институт проблем материаловедения АН Украины. – Киев, 1990. – 40 с.

[137] Салли А. Марганец / А. Салли.– М.: Гос.научн.-техн.изд. лит. По черной и цветной металлургии, 1959.– 296 с.

[138] Справочник по редким металлам. перевод с анг. Под ред.. проф. Плющева В.Е. – М.Мир, 1965. – 945 с.

[139] Bokaye F. Electrical conductivity of thin manganese films / F. Bokaye, A.D.C. Grassie // Thin Solid Films. – 1992. – V.221. – p.224-229

[140] Северденко В.П. Структура тонких металлических пленок / В.П. Северденко, Э.И. Точицкий // Минск: Наука и техника.– 1968.– 210 с.

[141] Вук Р.В. Рентгеновское исследование структуры медных пленок, полученных испарением в высоком вакууме / Р.В. Вук, Ф.Р. Шенинг, Ф. Витт // Монокристаллические пленки.– М.: Мир.– 1968.– 400 с.

[142] Tochitskij E.J. Grain-Boundary Electron Scattering Effect on Metal Film Resistivity / E.J. Tochitskij, N.M. Belyavskij // Phys. Stat. A. – №61 – 1980. – p.K21-K24.

[143] Lewowski T. Surfactant effect of Sb on the growth of Ag films on sapphire substrate / T. Lewowski // Appl. Surf. Sci. – 1996. – V.93. – P. 85–87.

[144] Бородчук А. В. Вплив субатомних підшарів сурми на металізацію плівок срібла та міді / А.В. Бородчук, О.Б. Дорош, З.В. Стасюк // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2000. – В.33. – с.328–332.

[145] Бігун Р.І. Вплив сурфактантних субатомних шарів германію на структуру та електропровідність плівок золота нанометрової товщини / Р.І. Бігун // ФХТТ. – 2006. – Т.6, №2. – с.232-236.

[146] Бігун Р.І. Вплив сурфактантних підшарів германію на транспортні явища в тонких плівках благородних металів / Р.І. Бігун, М. Волосацький // Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2006" Тези доповідей, 15-17 травня 2006 р. – Львів, Україна. – с. А29.

[147] Stritzker B. Supraleitung und Temperverhalten abschrecken kondensierter Germanium-Edelmetall-Legierungen / B. Stritzker, H. Wühl // Z.Physik 243. – 1971.– p.361-372

[148] The electrical resistance of Cr films / J.A.J. Lourens, S. Arajs, H.F. Helbig, [et al.] // J.Appl. Phys. – 1988. – V.63,№8. – p.4282-4284.

[149] Бучковська М.Д. Вплив підшарів сурми на поріг протікання струму в тонких плівках міді / М.Д. Бучковська // Фізика та хімія поверхні. – 2012. – Т.13, №4. – С. 916-920.

[150] Бучковська М.Д. Формування металевого характеру електропровідності у вакуумних конденсатах міді, нанесених на поверхню підшару кремнію субатомової товщини / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Т.11, №2.– С. 259-267.

[151] Bihun R.I. The effect of Stibium Underlayers on Percolation Thereshold in Copper Film / R.I. Bihun, M.D. Buchkovska, Z.V. Stasyuk // Materials of XIV International Conference of Physics and Technology of Thin Metal Films and Nanosystems, 20-25 May 2013 year.– P. 238.

[152] Бучковська М.Д. Вплив підшарів германію на поріг протікання струму в тонких плівках міді / Р.І. Бігун., М.Д. Бучковська, Н.С. Колтун., З.В. Стасюк., Д.С. Леонов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т.35, № 1. – с. 85-93.

[153] Бігун Р.І. Квантовий розмірний ефект в електропровідності плівок міді нанесених на поверхню підшарів кремнію та сурми. / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, В.М. Гаврилюх, Я.А. Пастирський, З.В. Стасюк // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2015. – Т.13, №1. – с. 75-84.

[154] Бучковська М.Д. Вплив підшарів алюмінію на поріг протікання струму в тонких плівках марганцю / М.Д. Бучковська, Р.І. Бігун, З.В Стасюк, Б.Р. Пенюх, Я.А. Пастирський // Фізика та хімія поверхні. – 2012. – Т.13, №3. – С. 781-784.

[155] Bertoni C. Electroforming processes for platinum nanoisland thin films / C. Bertoni, D.E. Gallardo, S. Dunn // Thin Solid Films. – 495. – 2006. – p.29-35

[156] Pascal B. Percolative growth of palladium ultrathin films deposited by plasma sputtering / B. Pascal, Anne-Lise Thomann, C. Andreazza-Vignolle // Surface Science Letters. – 406. – 1998. – p.L597-L602

[157] Atomic layer deposition of palladium films on Al_2O_3 surfaces / J.W. Elam, A. Zinovev, C.Y. Han, [et al.] // Thin Solid Films. – 515. – 2006. – p.1664-1673

[158] Бігун Р.І. Вплив підшару германію на процес перколяції в тонких плівках паладію / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, Б.Р. Пенюх, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – Т.10, №3. – с. 503-509.

[159] Бігун Р.І. Формування металевої електропровідності в острівцевих плівках металів нанометрової товщини // **М.Д. Бучковська**, Р.І. Бігун, В.М. Гаврилюх // Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2014" Тези доповідей, 15-17 травня 2014 р. – Львів, Україна. – с. 147.

[160] Бігун Р.І. Низькотемпературні електропровідність та термо-електрорушійна сила плівок міді нанометрової товщини / З.В. Стасюк, Р.І. Бігун, Ю.А. Куницький, Н.С. Колтун, О.Є. Кравченко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т.9, №3. – с. 513-519.

[161] Бігун Р.І. Низькотемпературні електропровідність та термо-електрорушійна сила плівок золота нанометрової товщини / Р.І. Бігун, Ю.А. Куницький, О.Є. Кравченко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т.9, №4. – с.505-512.

[162] Бігун Р.І. Вплив поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму на електропровідність та термо-е.р.с. дрібнокристалічних плівок нікелю нанометрової товщини / Р.І. Бігун, О.Є. Кравченко, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов // Металофізика і новітні технології. – 2012. – Т.34, № 3. – с. 301-308.

[163] Бігун Р.І. Електропровідність та термо-е.р.с дрібнокристалічних плівок паладію нанометрової товщини / Р.І. Бігун, О.Є. Кравченко, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов // Металофізика і новітні технології. – 2012. – Т.34, № 4. – с. 469-476.

[164] Бігун Р.І. Вплив сурфактантних підшарів германію на субатомної товщини на структуру та низькотемпературну термо-е.р.с. ультратонких

плівок золота та міді / Р.І. Бігун, О.Є. Кравченко, Д.С. Леонов, Я.А. Пастирський // Металофізика і новітні технології. – 2013. – Т.35, № 12. – с. 603-609.

[165] Бігун Р.І. Електронна структура ультратонких плівок міді та золота / Р.І. Бігун, З.В. Стасюк. // ФХТТ. – 2009. – Т.10,№2. – с. 295-298.

[166] Бігун Р.І. Межі застосовності теорій квантового переносу в ультратонких плівках простих металів / Р.І. Бігун, З.В. Стасюк // ФХТТ.– 2009. – Т.10,№3. – с. 586-587.

[167] Бучковська М.Д. Формування металевої електропровідності у плівках вакуумних конденсатів металів / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, В.М.Гаврилюх, О.Є. Кравченко, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов // Металлофизика и новейшие технологии.– 2014.– Т.36, № 4.– с. 531-546.

[168] Бойко Б.Т. Межфазые взаемодействия на границе с окислом в слоистых системах металлических пленок / Б.Т. Бойко, Л.А. Панчнха, В.Р. Копач, Ю.Л. Позднеев // УФЖ.– 1982.–Т.27, №11.– с.1684-1688

[169] Бігун Р.І. Перехід від квантового до класичного перенесення заряду в плівках золота нанометрової товщини / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, З.В. Стасюк., Д.С. Леонов. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013.– Т.35, № 12.– с. 1659-1674.

[170] Бігун Р.І. Квантовий перенос заряду в тонких плівках металів / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська // Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2010" Тези доповідей., 19-21 травня 2010 р. – Львів ,Україна. – с. D 5.

[171] Бігун Р.І. Перенесення заряду в тонких плівках золота в режимі квантового розмірного ефекту / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, Н.В Пуголь // Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики "Евріка-2011" Тези доповідей., 18-20 травня 2011 р. – Львів, Україна. – с. С4.

[172] Стасюк З.В. Квантове перенесення заряду в ультратонких плівках міді / М.Д. Бучковська, Р.І. Бігун, З.В. Стасюк // Міжнародна конференція з

електроніки "Еліт-2011" Тези доповідей, 1-4 вересня 2011 р. – Смт. Чанадієво. – с. 52.

[173] Stasyuk Z.V. Quantum electron transport in ultra thin Cu film / R.I. Bihun, M.D. Buchkovska, Z.V. Stasyuk // Materials of XIII International Conference “Physics and Technology of Thin Metal Films and Nanosystems” Vol.1, Theses, 16-21 May 2011 year. – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – P. 79.

[174] Бучковська М.Д. Вплив поверхневих неоднорідностей на електронну структуру у тонких плівках золота / М.Д. Бучковська, Р.І. Бігун // Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2012" Тези доповідей, 18-20 травня 2012 р. – Львів ,Україна. – с. D 79.

[175] Бучковська М.Д. Влияние поверхностных неоднородностей на енергетический спектр в пленке метала / М.Д. Бучковська, Р.И. Бигун, Р.Я. Кудрык // Материалы VIII международной научно-технической конференции “Фундаментальные и прикладне проблемы физики” Тезисы докладов, 21-23 октября 2013г. – Саранск, Мордовия. – с. 70-71

[176] Бігун Р.І. Явище перенесення заряду в ультратонких плівках металів / М.Д. Бучковська, Р.І. Бігун, Р.С. Білик // Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики "Ев-рика-2013" Тези доповідей, 15-17 травня 2013 р. – Львів, Україна. – с. С 5.

[177] Temperature Dependence of the Resistivity and of the Hall Coefficient of Size-quantized Bismuth Films / Yu. F. Ogrin, V.N. Lutskii, M.U. Arifova, V.I. Kovalev, [et al.] // Soviet Physics JETP. – 1968. – V. 26, № 4. – С.714–717.

[178] Sandomirskii V.B. Quantum size effect in semimetal film / V.B. Sandomirskii // Soviet Physics JETP.– 1967.– V.25, №1.– С.101–106.

[179] Bigun R.I. A Charge Transport in Ultrathin Electrically Continuous Metal Films / Yu.A. Kunitsky, Z.V. Stasyuk, R.I. Bigun // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2010. – V.8, №1. – P. 129-142.

[180] Бігун Р.І. Електропровідність дрібнокристалічних плівок міді нанометрової товщини / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, З.В. Стасюк,

Д.С. Леонов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Т.11, №3. – С. 551-564.

[181] Bihun R.I. Quantum change transport in ultrathin noble metal films / R.I. Bihun, M.D. Buchkovska, Z.V. Stasyuk // ICPTTFN-XV International Conference “Physics and Technology of Thin Metal Films and Nanosystems”: Materials,, 11-16 May 2015 year.– Ivano-Frankivsk, Ukraine – p. 255.

[182] Bihun R.I. Quantum change transport in ultrathin metal films/ R.I. Bihun, M.D. Buchkovska // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics "HEUREKA-2015" Theses, 13-15 May 2015 year.– Lviv, Ukraine – p. A3.